



**You have downloaded a document from
RE-BUS
repository of the University of Silesia in Katowice**

Title: Wpływ wydzielen fazy γ na strukturę i właściwości ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In

Author: Katarzyna Reclik

Citation style: Reclik Katarzyna. (2013). Wpływ wydzielen fazy γ na strukturę i właściwości ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In. Praca doktorska. Katowice : Uniwersytet Śląski

© Korzystanie z tego materiału jest możliwe zgodnie z właściwymi przepisami o dozwolonym użytku lub o innych wyjątkach przewidzianych w przepisach prawa, a korzystanie w szerszym zakresie wymaga uzyskania zgody uprawnionego.



UNIwersYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH



Biblioteka
Uniwersytetu Śląskiego



Ministerstwo Nauki
i Szkolnictwa Wyższego



KAPITAŁ LUDZKI
NARODOWA STRATEGIA SPÓJNOŚCI



UNIA EUROPEJSKA
EUROPEJSKI
FUNDUSZ SPOŁECZNY



Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Informatyki i Nauki o Materiałach
Instytut Nauki o Materiałach



PRACA DOKTORSKA

„Wpływ wydzieleni fazy γ na strukturę i właściwości
ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu
Ni-Co-Mn-In”

Autor:

Mgr inż. Katarzyna Reclik

Promotor:

Dr hab. Prof. UŚ Danuta Stróż

Katowice, 2013



Autorka niniejszej pracy jest Stypendystką projektu „DoktoRIS – Program stypendialny na rzecz innowacyjnego Śląska” współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego

Podziękowanie

Serdecznie dziękuję Promotorowi, Pani Profesor Danucie Stróż, za cierpliwość, wyrozumiałość i pomoc udzieloną mi w trakcie trwania studiów doktoranckich.

Dziękuję doktorowi Krystianowi Prusikowi za dyskusje na tematy naukowe i wsparcie podczas pracy nad stopami Ni-Co-Mn-In.

Bardzo dziękuję wszystkim Pracownikom Instytutu Nauk o Materiałach za wszelką pomoc podczas realizacji niniejszej rozprawy oraz miłą atmosferę pracy.

SPIS TREŚCI:

SPIS TREŚCI:	3
I. SPIS OZNACZEŃ I SKRÓTÓW, KTÓRE ZOSTAŁY UŻYTE W PRACY	5
II. WSTĘP	7
III. PRZEGLĄD LITERATURY	10
IV.1. Efekt pamięci kształtu	10
IV.2. Pamięć kształtu indukowana poprzez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego	11
IV.2.1. Efekt pamięci kształtu wywołany przemianą martenzytyczną	11
IV.2.2. Efekt pamięci kształtu wywołany rekonfiguracją wariantów bliźniaków martenzytu	14
IV.3. Rodzaje ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu	16
IV.2.1. Stopy na bazie niklu	17
IV.2.2. Stopy na bazie kobaltu	21
IV.2.3. Stopy na bazie żelaza	23
IV.2.4. Podsumowanie informacji o rodzajach FSMA	24
IV.4. Ferromagnetyczne stopy z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In	26
IV.4.1. Struktura stopów Ni-Co-Mn-In	26
IV.4.2. Właściwości stopów Ni-Co-Mn-In	31
IV.4.3. Zastosowanie stopów Ni-Co-Mn-In	36
IV.4.4. Podsumowanie informacji o stopach z układu Ni-Co-Mn-In	38
IV.5. Metody wytwarzania stopów wykazujących efekt pamięci kształtu	39
IV. TEZA, CEL I ZADANIA PRACY	41
V. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU BADAŃ	43
VI. METODYKA BADAŃ	46
VII.1. Badania strukturalne stopów	46
VII.2. Wyznaczanie temperatur przemiany martenzytycznej i magnetycznej	47
VII.3. Badania właściwości mechanicznych stopów	48

VII. WYNIKI BADAŃ	49
VIII.1. Charakterystyka stopów z układu Ni-Co-Mn-In w stanie wyjściowym	49
VIII.1.1. Mikrostruktura i skład chemiczny	49
VIII.1.2. Analiza faz występujących w badanych stopach	51
VIII.1.3. Analiza struktury stopów metodą transmisyjnej mikroskopii elektronowej	53
VIII.1.4. Stężenie elektronowe e/a i jego wpływ na temperatury przemiany martenzytycznej i magnetycznej w stopach w stanie wyjściowym	56
VIII.1.5. Podsumowanie analizy stopów Ni-Co-Mn-In w stanie wyjściowym	59
VIII.2. Obróbka cieplna	60
VIII.2.1. Wpływ wyżarzania stopów na strukturę, temperatury przemiany martenzytycznej i magnetycznej	60
VIII.2.2. Wpływ przesycania na strukturę, temperatury przemiany martenzytycznej i magnetycznej badanych stopów	74
VIII.2.3. Podsumowanie analizy wyników badań stopów Ni-Co-Mn-In po obróbce cieplnej (wyżarzaniu i przesycaniu)	83
VIII.3. Wpływ wydzieleni fazy γ na właściwości stopów z układu Ni-Co-Mn-In	84
VIII.3.1. Wpływ obecności wydzieleni fazy γ na temperatury przemiany martenzytycznej i magnetycznej	85
VIII.3.2. Wpływ wydzieleni fazy γ na właściwości wytrzymałościowe	87
VIII.3.3. Wpływ wydzieleni fazy γ na twardość i właściwości sprężyste badanych stopów	89
VIII.3.4. Podsumowanie analizy wpływu wydzieleni fazy γ na właściwości ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In	92
VIII. Dyskusja wyników	93
IX. Wnioski	98
X. Literatura	99
XI. Streszczenie	109
XII. Abstract	110
XIII. Załączniki	111
XIV.1. Spis rysunków	111
XIV.2. Spis tabel	115
XIV.3. Wykaz dorobku naukowego doktoranta	116

I. SPIS OZNACZEŃ I SKRÓTÓW, KTÓRE ZOSTAŁY UŻYTE W PRACY

TECHNIKI POMIAROWE I METODY BADAWCZE:

AFM	-	Mikroskopia Sił Atomowych (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
DSC	-	Różnicowa Kalorymetria Skaningowa (<i>Differential Scanning Calorimetry</i>)
EDS	-	Spektroskopia Dyspersji Energii (<i>Electron Dispersive Spectrometry</i>)
FFT	-	Szybka Transformata Fouriera (<i>Fast Fourier Transform</i>)
HRTEM	-	Wysokorozdzielcza Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (<i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>)
SEM	-	Skaningowa Mikroskopia Elektronowa (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
TEM	-	Transmisyjna Mikroskopia Elektronowa (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
VSM	-	Magnetometr z drgającą próbką (<i>Vibrating Sample Magnetometer</i>)
XRD	-	Rentgenowska analiza fazowa (<i>X-ray Diffraction</i>)

TEMPERATURY:

A_f	-	Temperatura końca przemiany odwrotnej
A_s	-	Temperatura początku przemiany odwrotnej
M_f	-	Temperatura końca przemiany martenzytycznej
M_s	-	Temperatura początku przemiany martenzytycznej
T_A	-	Temperatura przemiany odwrotnej
T_C	-	Temperatura Curie
T_M	-	Temperatura przemiany martenzytycznej
T_t	-	Temperatura topnienia

SYMBOLE I SKRÓTY:

4O	-	Martenzyt modulowany
10 M	-	Pięciowarstwowy martenzyt modulowany
12 M	-	Sześciowarstwowy modulowany martenzyt
14 M	-	Siedmiowarstwowy martenzyt modulowany
$L1_0$	-	Martenzyt tetragonalny
$L1_2$	-	Struktura martenzytu
a_0, b_0, c_0	-	Stałe sieciowe
B2	-	Wysokouporządkowana struktura fazy macierzystej (Struktura regularna przestrzennie centrowana)
e/a	-	Stężenie elektronowe
FSMA	-	Ferromagnetyczne stopy z pamięcią kształtu (<i>Ferromagnetic Shape Memory Alloys</i>)
H	-	Natężenie pola magnetycznego
K_U	-	Energia anizotropii magnetokrystalicznej
$L2_1$	-	Wysokouporządkowana struktura fazy macierzystej (Struktura regularna ściennie centrowana)
MEPK	-	Magnetyczny Efekt Pamięci Kształtu
M^s	-	Magnetyzacja nasycenia (<i>Saturation magnetization</i>)
MSMA	-	Magnetyczne stopy wykazujące pamięć kształtu (<i>Metamagnetic Shape Memory Alloys</i>)
NM	-	Martenzyt niemodulowany
SMA	-	Stopy z pamięcią kształtu (<i>Shape Memory Alloys</i>)
ZE	-	Energia Zeemana (<i>Zeeman Energy</i>)
γ	-	Faza, roztwór stały o strukturze typu A1
ΔH	-	Entalpia
ΔS	-	Entropia

II. WSTEP

Odkrycie zjawiska pamięci kształtu zostało dokonane na początku lat sześćdziesiątych XX wieku przez W. J. Buehler w Naval Ordnance Laboratory (USA). Efekt pamięci kształtu, który związany jest z termosprężystą przemianą martenzytyczną stanowi ciągle przedmiot badań i zainteresowań wielu ośrodków naukowych. Materiały z pamięcią kształtu poddane odkształceniom w odpowiednich warunkach powracają do poprzedniego kształtu. Czynniki, które wywołują ten efekt są: temperatura, pole magnetyczne oraz naprężenia. Zdolność do takiej reakcji na odpowiednie bodźce zewnętrzne powoduje, iż materiały te należą do grupy materiałów inteligentnych.

Pierwszą i zarazem najbardziej rozpowszechnioną grupą materiałów wykazujących tzw. konwencjonalny efekt pamięci kształtu są stopy nikiel-tytan. Materiały te znalazły szerokie zastosowanie w technice, jako czujniki temperatury czy elementy sensorów, jak również w medycynie jako klamry do łączenia złamań kości, igły do lokalizacji guzów (najczęściej guzów sutka), sprężyny do wydłużania kości, filtry skrzepów czy elementy narzędzi chirurgii małoinwazyjnej, np. do laparoskopii.

Na przestrzeni ostatnich dwudziestu lat można zaobserwować coraz większy wzrost zainteresowania nowymi materiałami inteligentnymi, wśród nich ferromagnetycznymi stopami z pamięcią kształtu (*Ferromagnetic Shape Memory Alloys* - *FSMA*), w których zmiana kształtu odbywa się przez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego i może być wywołane poprzez dwa mechanizmy, tzn. przemianę martenzytyczną lub reorientację płytek martenzytu spowodowaną ruchem granic bliźniaczych.

Najbardziej popularnym przedstawicielem FSMA są monokrystaliczne stopy Ni-Mn-Ga, w których zjawisko magnetycznego efektu pamięci kształtu zostało opisane po raz pierwszy przez K. Ullakko w 1996 roku [1]. Elementy wykonane ze stopów Ni-Mn-Ga charakteryzują się m.in. dużą częstotliwością pracy (kilka kHz), krótką stałą czasową zadziałania (5 ms) oraz wysoką wartością przemieszczenia uzależnioną od długości elementu aktywnego.

Istnieje wiele prac związanych z tematyką dotyczącą tych stopów, jednakże z powodu wysokiej ceny czystego galu oraz trudności związanych z hodowlą monokryształów, poszukuje się „zamiennika”, czyli alternatywnego materiału, którego koszty wytworzenia będą niższe przy zachowaniu lub polepszeniu jego właściwości.

W ostatniej dekadzie zauważalny jest znaczący wzrost zainteresowania polikrystalicznymi stopami Ni-Mn-In oraz Ni-Co-Mn-In. Stopy te wykazują szereg ciekawych właściwości fizycznych, takich jak magnetoopór, efekt magneto-kaloryczny czy magnetyczny efekt pamięci kształtu. Jednakże praktyczne zastosowanie w przemyśle polikrystalicznych stopów z pamięcią kształtu Ni-Mn-X ($X = \text{In, Co+In}$) jest zdecydowanie ograniczone ze względu na ich kruchość.

Poszukiwania materiału o wyższych właściwościach wykazały, że obecność dyspersyjnych wydzieleni fazy γ w tych stopach powoduje uzyskiwanie lepszych właściwości plastycznych i sprężystych, co zwiększa możliwości ich obróbki i kształtowania, a w efekcie zwiększa również ich możliwości aplikacyjne [2 - 3].

Pomimo dużego zainteresowania tymi materiałami, dotychczasowe opracowania nie przedstawiają wyczerpujących wyników badań związanych z charakterystyką struktury i jej wpływem na zakres przemiany martenzytycznej oraz właściwości użytkowe. Dlatego też, w niniejszej pracy postanowiono uporządkować informacje dotyczące ferromagnetycznych stopów wykazujących efekt pamięci kształtu oraz zjawiska im towarzyszące, jak również przedstawić wyniki badań związanych z określeniem wpływu składu chemicznego i struktury na zakres przemiany martenzytycznej oraz właściwości mechaniczne.

W pierwszej części niniejszej rozprawy (rozdział IV.1. i IV.2.) przedstawiono stan wiedzy dotyczący magnetycznego efektu pamięci kształtu (*Magnetic Shape Memory Effect, MSME*), jak również mechanizmy, które wywołują ten efekt, to znaczy: przemianę martenzytyczną oraz reorientację wariantów martenzytu poprzez ruch granic bliźniaczych pomiędzy poszczególnymi jego wariantami. Scharakteryzowano podstawowe grupy FSMA, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu poszczególnych pierwiastków stopowych na strukturę, temperatury przemiany martenzytycznej i magnetycznej oraz właściwości (rozdział IV.3). Na tej podstawie dokonano wstępnego wyboru materiału do dalszych badań (stopów z układu Ni-Co-Mn-In). Przedstawiono szczegółowy opis struktury faz występujących w stopach, właściwości oraz możliwości aplikacyjnych ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu z układu Ni-Co-Mn-In (rozdział IV.4). W końcowym rozdziale przeglądu literatury (IV.5) omówiono wpływ metod wytwarzania stopów wykazujących magnetyczny efekt pamięci kształtu na strukturę i właściwości oraz dokonano wyboru technologii wytwarzania stopów Ni-Co-Mn-In dla realizacji pracy.

Na podstawie przeglądu literatury oraz wstępnych badań własnych w rozdziale V postawiono tezę, cel oraz zadania pracy. W następnym rozdziale (VI) scharakteryzowano materiał badań. W celu zrealizowania wyznaczonych zadań zastosowano następujące metody badawcze: rentgenowską analizę strukturalną, mikroskopię elektronową, skaningową kalorymetrię różnicową, wagę magnetyczną i VSM, jednoosiowe ściskanie oraz nanoindentację. Charakterystykę wszystkich wyżej wymienionych metod przedstawiono w rozdziale VII.

W rozdziale VIII niniejszej pracy zaprezentowano uzyskane wyniki badań struktury stopów, zakresu i wartości temperatur przemiany martenzytycznej i magnetycznej, wybranych właściwości mechanicznych polikrystalicznych stopów Ni-Co-Mn-In. Wykazano, że odpowiedni dobór parametrów obróbki cieplnej (wyżarzania i przesycania) pozwala na sterowanie składem fazowym tych stopów i ilością wydzieleni fazy γ (rozdział VIII.2), a tym samym pozwala na sterowanie właściwościami funkcjonalnymi stopów z układu Ni-Co-Mn-In. Dokonano oceny wpływu wydzieleni fazy γ na strukturę, temperatury przemiany martenzytycznej i magnetycznej (rozdział VIII.3.1) oraz wybranych właściwości mechanicznych stopów (rozdziały VIII.3.2 i VIII.3.3). Stwierdzono, że dwufazowe stopy z wydzieleniami fazy γ wykazują zdecydowanie wyższe właściwości wytrzymałościowe, plastyczne i sprężyste w porównaniu do stopów jednofazowych (rozdziały VIII.3.2 i VIII.3.3).

W rozdziałach IX i X przedstawiono dyskusję otrzymanych wyników badań oraz wnioski końcowe. Następnie wyszczególniono listę publikacji, z których korzystano przy realizacji i pisania niniejszej pracy doktorskiej (rozdział XI).

Rozdziały XII - XIV stanowią: streszczenie w języku polskim i angielskim, spis rysunków i tabel oraz wykaz dorobku naukowego autora pracy.

III. PRZEGLĄD LITERATURY

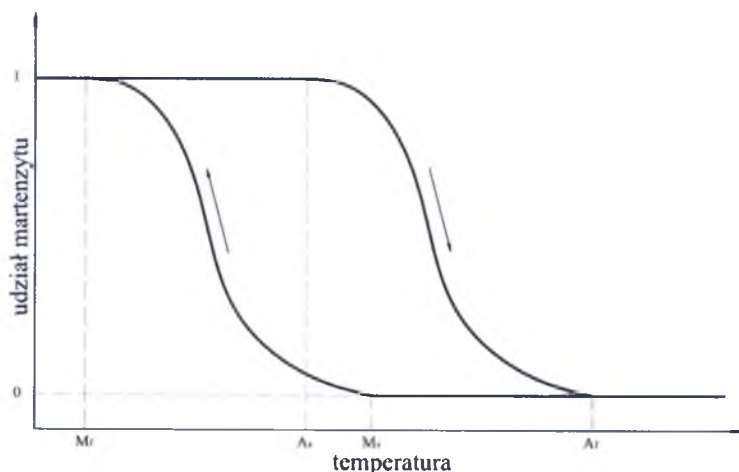
IV.1. EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

Efekt pamięci kształtu jest zjawiskiem fizycznym pojawiającym się na skutek zachodzenia bezdyfuzyjnej, odwracalnej, termosprężystej przemiany martenzytycznej. Czynniki, które mogą powodować ten efekt są:

- temperatura,
- ociążenie uprzednio obciążonego materiału (czyli naprężenia),
- pole magnetyczne.

Przemiana martenzytyczna zachodzi poprzez skoordynowany ruch wielu atomów. Od rozpoczęcia do zakończenia przemiany względny ruch atomu uczestniczącego w tej przemianie nie przekracza jednej odległości międzyatomowej. Przemiana zachodzi w określonym przedziale temperatur i wykazuje histerezę (rys. 1). Parametrami opisującymi przemianę martenzytyczną są między innymi temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej, którymi są:

- M_s (*martensite start*) - temperatura, w której podczas chłodzenia faza macierzysta przekształca się w martenzyt,
- M_f (*martensite finish*) - temperatura, w której proces przemiany fazy macierzystej w martenzyt jest całkowicie zakończony,
- A_s (*austenite start*) - temperatura początku przemiany odwrotnej (tzn. temperatura, w której podczas grzania martenzyt przekształca się w fazę macierzystą),
- A_f (*austenite finish*) - temperatura końca przemiany odwrotnej [4 - 7].



Rys. 1. Przykład idealnej pętli histerezy dla materiału, w którym zachodzi odwracalna przemiana martenzytyczna.

IV.2. PAMIĘĆ KSZTAŁTU INDUKOWANA POPRZEZ PRZYŁOŻENIE ZEWNĘTRZNEGO POLA MAGNETYCZNEGO

W ostatniej dekadzie w literaturze pojawiły się prace dotyczące magnetycznego efektu pamięci kształtu (MEPK). Zjawisko to indukowane jest poprzez przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego i może być wywołane poprzez dwa mechanizmy, a mianowicie:

- 1) przemianę martenzytyczną,
- 2) reorientację wariantów martenzytu poprzez ruch granic bliźniaczych pomiędzy poszczególnymi płytkami.

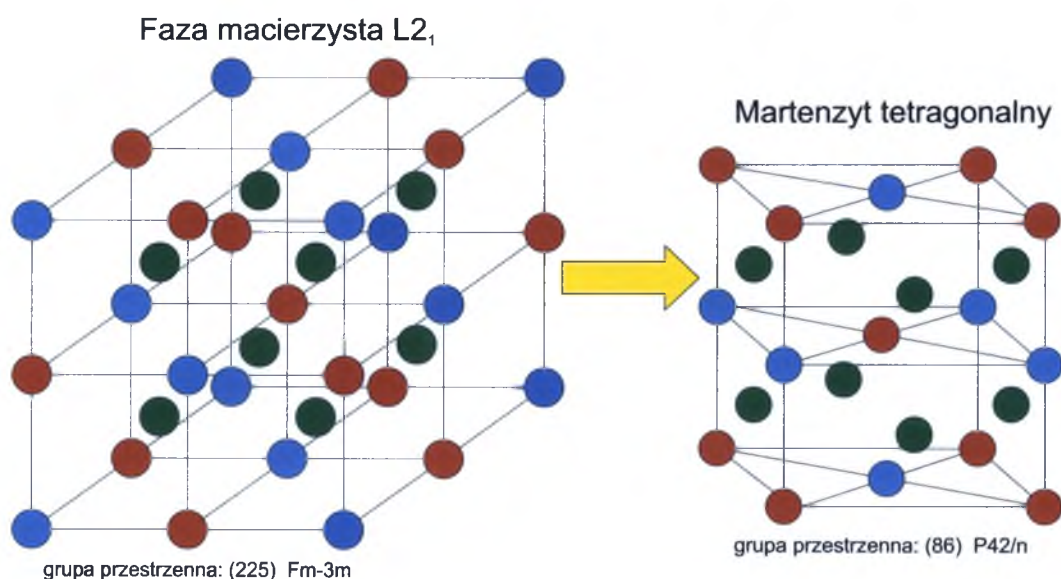
R. D. James i K. F. Hane [9] wykazali że, aby w stopie mógł występować magnetyczny efekt pamięci kształtu związany z reorientacją wariantów bliźniaczych konieczne jest spełnienie następujących warunków:

- 1) powinna występować odwracalna i termosprężysta przemiana martenzytyczna,
- 2) martenzyt powinien mieć właściwości ferromagnetyczne,
- 3) martenzyt powinien mieć wysoką wartość anizotropii magnetokrystalicznej.

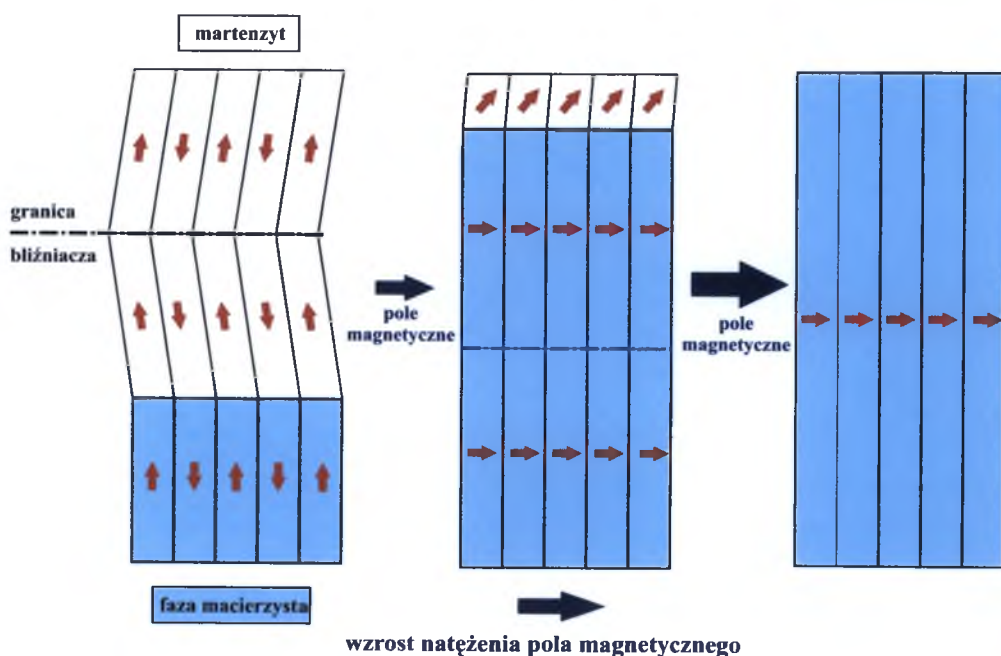
Przykładem stopów spełniających powyższe warunki są stopy oparte o fazy Heusler’a, jak na przykład: Ni-Mn-Ga, Co-Ni-Al, Ni-Mn-X (gdzie $X = \text{Sn, Sb, In}$), Fe-Pt, i inne. W stopach tych pod wpływem pola magnetycznego może następować indukowanie naprężeń bądź odkształceń, co jest określane w literaturze anglosaskiej odpowiednio jako *Magnetic Field Induced Stress* oraz *Magnetic Field Induced Strain*.

IV.2.1. EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU WYWOŁANY PRZEMIANY MARTENZYTYCZNĄ

W ferromagnetycznych stopach wykazujących efekt pamięci kształtu przemiana martenzytyczna zachodzi poprzez zmianę fazy macierzystej o wysokiej symetrii i strukturze B2 lub L2₁, do fazy o niższej symetrii, czyli martenzytu o sieci tetragonalnej, jednoskośnej lub rąbowej (rys. 2). Aby możliwe było zaindukowanie przemiany poprzez przyłożenie pola magnetycznego (rys. 3) koniecznym jest, aby materiał był w stanie fazy macierzystej oraz wykazywał właściwości ferromagnetyczne.

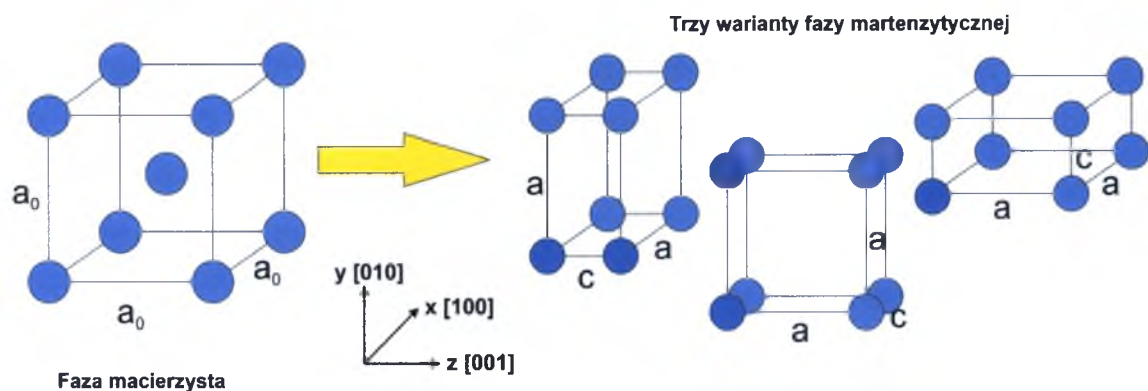


Rys. 2. Schemat przemiany fazy macierzystej w martenzyt tetragonalny [8].



Rys. 3. Wpływ przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego na przemianę fazową w ferromagnetycznych stopach z pamięcią kształtu [8].

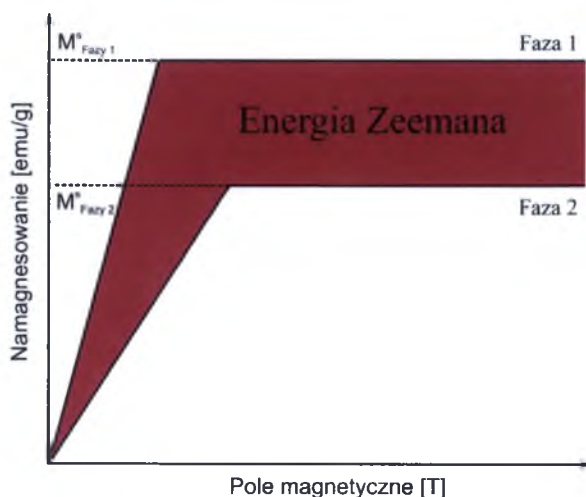
W wyniku tej przemiany regularna sieć fazy macierzystej ulega kontrakcji, czyli zmniejszeniu, wzdłuż osi $\langle 100 \rangle$ oraz ekspansji (zwiększeniu) wzdłuż dwóch pozostałych osi. W zależności od osi wzdłuż której następuje kontrakcja, uzyskujemy trzy możliwości powstania sieci tetragonalnej martenzytu, które przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat powstawania wariantów tetragonalnego martenzytu z sieci regularnej fazy macierzystej [10].

Reasumując, zmiana kształtu w materiale, przy użyciu tego mechanizmu, związana jest z przejściem fazowym i wynika z różnicy stałych sieciowych obydwu tych faz (fazy macierzystej i fazy martenzytycznej).

W ferromagnetycznych stopach z pamięcią kształtu zasadniczą rolę podczas przemiany wywołanej polem magnetycznym odgrywa energia Zeemana (Zeeman Energy, ZE). Energia ta jest związana z różnicą nasycenia namagnesowania faz podlegających przemianie (fazy macierzystej i martenzytycznej) i wzrasta liniowo wraz ze wzrostem pola magnetycznego (rys. 5). Można ją zwiększyć poprzez wzrost różnicy pomiędzy nasyceniem namagnesowania obydwu tych faz, np. gdy faza ferromagnetyczna przechodzi w paramagnetyczną lub antyferromagnetyczną lub odwrotnie [11].



gdzie:

$M^s \text{ Fazy1}$ –
magnetyzacja
nasycenia fazy 1

$M^s \text{ Fazy2}$ –
magnetyzacja
nasycenia fazy 2

Rys. 5. Energia Zeemana dwóch faz powstałych podczas przemiany martenzytycznej [11].

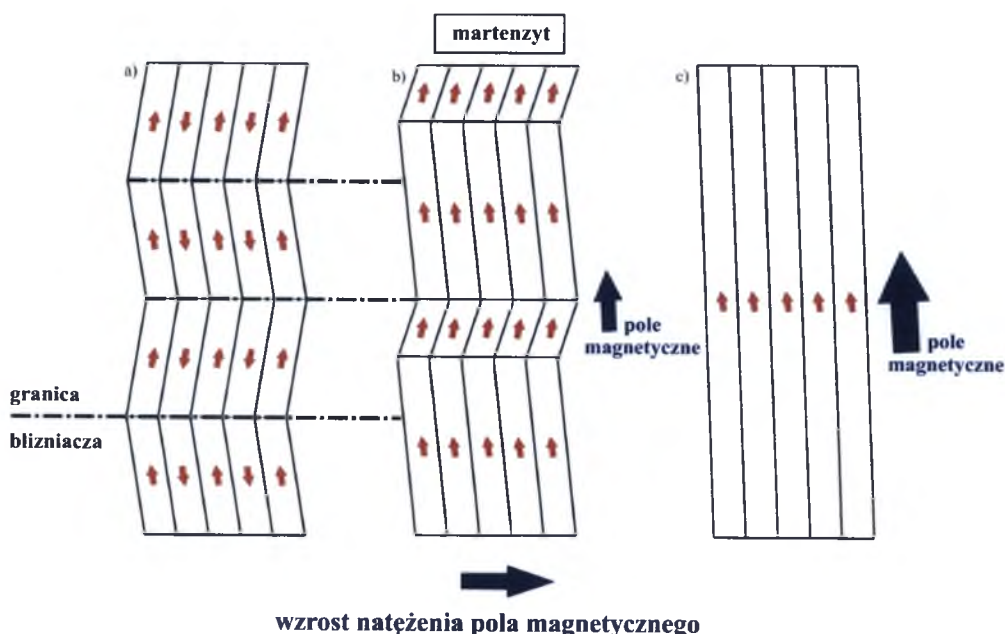
H. E. Karaca i inni w swojej pracy [11] przedstawili wyniki pomiarów momentów magnetycznych w funkcji pola magnetycznego w stałej temperaturze dla monokryształu

oraz stopu polikrystalicznego $\text{Ni}_{45}\text{Mn}_{36.5}\text{Co}_5\text{In}_{13.5}$. Stwierdzili występowanie przemiany martenzytycznej aktywowanej polem magnetycznym o wartościach pola 0.05 T, 3 T, 5 T oraz 7 T. Wraz ze zwiększaniem wartości pola, temperatury przemiany martenzytycznej przesuwają się w stronę niższych wartości, przykładowo wartość temperatury M_s dla monokryształu obniżyła się z 230 K (przy wartości pola 0.05 T) do 165 K (5 T). Jest to spowodowane tym, że przyłożone pole magnetyczne korzystnie wpływa na fazę o większym nasyceniu (w tym przypadku fazę macierzystą).

Na podstawie danych literaturowych [8 - 13] można stwierdzić, iż efekt pamięci kształtu wywołany przemianą martenzytyczną indukowaną polem magnetycznym jest wykorzystywany mimo dużych ograniczeń, związanych z doбором odpowiedniego składu chemicznego stopu oraz wysokimi wartościami pola magnetycznego (rzędu nawet kilku Tesli) potrzebnego do wywołania przemiany fazowej.

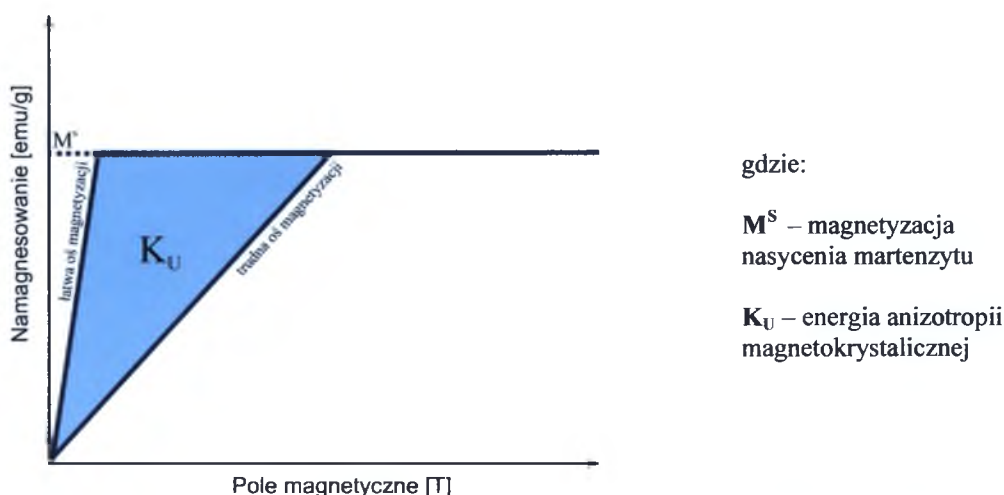
IV.2.2. EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU WYWOŁANY REKONFIGURACJĄ WARIANTÓW BLIŹNIAKÓW MARTENZYTU

Drugim mechanizmem, który może wywołać efekt pamięci kształtu jest rekonfiguracja wariantów orientacji płytek martenzytu poprzez ruch granic bliźniaczych przy zastosowaniu zewnętrznego pola magnetycznego (rys. 6). Efekt ten związany jest z wielkością tzw. energii magnetokrystalicznej (rys. 7).



Rys. 6. Rekonfiguracja płytek martenzytu pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego w FSMA [8].

H. E. Karaca i inni [11] energię anizotropii magnetokrystalicznej (K_U) definiują jako pole powierzchni zawarte pomiędzy namagnesowaniem w wyniku przyłożonego pola magnetycznego wzdłuż łatwej i trudnej osi magnetyzacji materiału ferromagnetycznego (rys. 7). Według tej definicji energia K_U jest zależna od orientacji i jest ograniczona polem nasycenia namagnesowania. W związku z tym, że energia K_U wywołuje naprężenia o wielkości rzędu kilku MPa powoduje również ruch granic bliźniaczych (zależnie od ich orientacji) to mechanizm ten jest ograniczony do materiałów monokrystalicznych lub silnie stekstrowanych. W przypadku polikrystałów odzysk kształtu w wyniku przegrupowania wariantów martenzytu jest bardzo trudny, a wręcz niemożliwy do uzyskania [8, 10 - 12].



Rys. 7. Schemat przedstawiający maksymalną energię anizotropii magnetokrystalicznej na przykładzie ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu Ni_2MnGa [12].

W przypadku gdy, energia anizotropii magnetokrystalicznej (K_U) jest większa niż energia ruchu granic bliźniaczych (E_{TBM}) to, przy pewnej wartości natężenia pola magnetycznego (rys. 6 b) obserwuje się przemieszczenie granic bliźniaczych, a tym samym makroskopowe odkształcenie. Dalsze zwiększanie wartości natężenia pola magnetycznego prowadzi do powstania monokrystalu martenzytu (rys. 6 c). W przypadku, gdy $K_U < E_{TBM}$ nastąpi tylko przeorientowanie domen magnetycznych na kierunek pola magnetycznego bez widocznej zmiany kształtu.

Reasumując, zmiana kształtu po przyłożeniu pola magnetycznego związana z tym mechanizmem może nastąpić wówczas gdy spełnione są między innymi poniższe warunki:

- 1) niska wartość naprężenia krytycznego ruchu granic bliźniaczych,
- 2) wysoka wartość energii anizotropii magnetokrystalicznej.

IV.2.1.STOPY NA BAZIE NIKLU

Najpopularniejszym ferromagnetycznym stopem wykazującym magnetyczny efekt pamięci kształtu jest stop na bazie Ni-Mn z dodatkiem galu. Wystąpienie tego efektu w monokrystalicznym stopie Ni_2MnGa o wartości odkształcenia równego 0.2% zauważyli po raz pierwszy w roku 1996 K. Ullakko i inni [1].

Struktura fazy martenzytycznej jest ściśle związana ze składem chemicznym stopu, a zatem i z temperaturą przemiany martenzytycznej, co w konsekwencji ma znaczący wpływ na uzyskane wartości maksymalnego magnetycznego efektu pamięci kształtu. Dla przykładu, teoretyczna wartość magnetycznego odzysku kształtu indukowanego zewnętrznym polem magnetycznym dla pięciowarstwowego martenzytu oznaczanego jako 10M wynosi 6%, dla siedmiowarstwowego martenzytu 14M wynosi 10%, a dla martenzytu niemodulowanego NM - około 20% [17 - 18].

Wykonane z monokrystalicznych stopów Ni-Mn-Ga elementy charakteryzują się następującymi właściwościami: dużą częstotliwością pracy (kilka kHz), generowaniem dużej siły podczas aktywacji zjawiska pamięci kształtu (nawet do kilku kN) oraz dużą wartością przemieszczenia (zależnie od długości elementu aktywnego, nawet do kilku mm). W tabeli 1 zestawiono porównanie wybranych właściwości konwencjonalnych materiałów elektro- i magnetostrykcyjnych do ferromagnetycznych stopów wykazujących efekt pamięci kształtu Ni-Mn-Ga. Wartości odkształcenia liniowego czy przenikalności magnetycznej dla ferromagnetycznego stopu Ni-Mn-Ga są zdecydowanie wyższe od tych, uzyskanych w klasycznych materiałach elektro- i magnetostrykcyjnych [10, 18 - 19].

Tabela 1. Wybrane właściwości materiałów elektro- i magnetostrykcyjnych [10].

Właściwości	PZT	PZT Wielowarstwowy	Terfenol-D	Ni-Mn-Ga
Pole wzbudzające	Elektryczne	Elektryczne	Magnetyczne	Magnetyczne
Wartość pola przy maksymalnym odkształceniu	2 MV/m	2 MV/m	240 kA/m	400 kA/m
Maksymalne odkształcenie liniowe ϵ [mm/mm]	0.3	1.25	1.6	100
Praca wyjścia $\sigma_{bl} \times \epsilon_f$ [MPa x mm/mm]	6	25	112	300
Moduł Younga [GPa]	48-74	45-62	25-35	8

cd. Tabeli 1. Wybrane właściwości materiałów elektro- i magnetostrykcyjnych [10].

Właściwości	PZT	PZT Wielowarstwowy	Terfenol- D	Ni-Mn-Ga
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	60	50	700	700
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	5-50	5-30	28	---
Maksymalna temperatura pracy [K]	370	370	420	350
Współczynnik sprzężenia	75	70	75	75

Głównymi wadami tych materiałów jest duży koszt hodowli monokryształów oraz ich kruchość. To spowodowało, że na przestrzeni ostatnich lat, można zauważyć znaczący wzrost zainteresowania głównie polikrystalicznymi stopami z pamięcią kształtu Ni-Mn-Ga [18 - 19].

Początkowo, w porównaniu do monokryształów, w stopach polikrystalicznych Ni-Mn-Ga uzyskano o rząd wielkości niższy magnetyczny efekt pamięci kształtu, to znaczy ok. 0.02%. Dlatego też, w wielu publikacjach autorzy skoncentrowali się na rozwiązaniu tego problemu poprzez nadanie uprzywilejowanej orientacji krystalograficznej płytkom martenzytu, czyli nadaniu odpowiedniej tekstury w celu uzyskania większych wartości odzysku kształtu [20 - 22].

Dodatek innego pierwiastka jest klasycznym przykładem modyfikacji i zmian właściwości stopów. W znacznej części przypadków, pierwiastki stopowe w ferromagnetycznych stopach wykazujących pamięć kształtu są tak dobierane, aby zmodyfikować stężenie elektronowe e/a , a tym samym zakres i wartości temperatur przemiany martenzytycznej. Bardzo ważnym elementem jest również parametr sieciowy, który jest odpowiedzialny za kontrolowanie magnetycznych interakcji.

W publikacjach [24 - 29] przedstawiono wyniki badań kalorymetrycznych, podatności magnetycznej oraz składu fazowego polikrystalicznych stopów Ni-Mn-Ga z dodatkiem żelaza. Na podstawie tych wyników można stwierdzić, że temperatury przemiany martenzytycznej obniżają się wraz ze wzrostem zawartości żelaza, podczas gdy temperatura Curie wzrasta. K. Koho i inni [28] badając stopy z zawartością żelaza mniejszą niż 12%at. stwierdzili, że skład fazowy otrzymanych stopów zależy od stężenia elektronowego w podobny sposób, jak w przypadku dobrze znanego stopu Ni-Mn-Ga.

Stwierdzono, że gdy w stopie Ni-Mn-Ga-Fe zawartość manganu zostanie zmniejszona, a zawartość żelaza zwiększona, to zarówno parametr sieciowy fazy macierzystej, jak również wartości namagnesowania maleją. Warto zauważyć, że zmniejszenie namagnesowania nie hamuje występowania dużego magnetycznego efektu pamięci kształtu związanego z reorientacją płytek martenzytu. Ponadto, dodatek żelaza do stopu Ni-Mn-Ga korzystnie wpływa na zwiększenie plastyczności oraz polepszenie odporności na obciążenia dynamiczne tych stopów [24 - 30].

Wprowadzenie do stopu Ni-Mn-Ga kobaltu, przy jednoczesnym zmniejszeniu zawartości niklu, powoduje podwyższenie temperatury Curie (T_C) oraz obniżenie wartości temperatur przemiany martenzytycznej. Wzrost zawartości kobaltu do około 10%at. powoduje wzrost temperatury Curie, powyżej zaś tego stężenia obserwujemy spadek wartości T_C oraz podwyższenie temperatur przemiany martenzytycznej. Nawet niewielki dodatek kobaltu (ok. 5%at.) podwyższa również plastyczność tych stopów, a tym samym zwiększa ich możliwości zastosowania w przemyśle [31 - 33].

Pomimo wielu zalet praktycznych jakie charakteryzują stopy Ni-Mn-Ga, jak na przykład relatywnie wysoka wartość magnetycznego efektu pamięci kształtu czy też wysoka wartość naprężenia indukowanego zewnętrznym polem magnetycznym, wiele zespołów naukowych poszukuje i bada nowe układy, które mogłyby stanowić alternatywę dla stopów Ni-Mn-Ga z powodu ich wysokiego kosztu produkcji, trudności podczas wytwarzania oraz kruchości.

Przykładowo, zastąpienie galu pierwiastkami takimi jak wanad czy miedź powoduje duży wzrost temperatury Curie. Dodatek węgla, krzemu i germanu opisali w swojej pracy H. J. Yu i inni [34]. Autorzy wykazali duży wpływ krzemu i germanu na obniżenie temperatur przemiany martenzytycznej, zaś dodatek węgla spowodował nieznaczny jej wzrost. Y. Kishi i inni [35] wykazali, że 10%at. dodatek platyny powoduje znaczne podwyższenie wartości temperatur przemiany martenzytycznej.

Wiele ośrodków naukowych podjęło również próbę zbadania struktury i właściwości stopów Ni-Mn-X, gdzie $X = \text{In, Sn, Sb}$. Generalnie, stopy te charakteryzują się niższymi wartościami temperatury Curie w porównaniu do stopów Ni-Mn-Ga, a dodatkowo Y. Sutou i inni [36] wykazali, że w stopach z dodatkiem cyny temperatura Curie wzrasta wraz ze wzrostem stężenia manganu. K. Koyama i inni [37] zauważyli, że w stopach z zawartością indu i antymonu z przedziału 10-16%at.

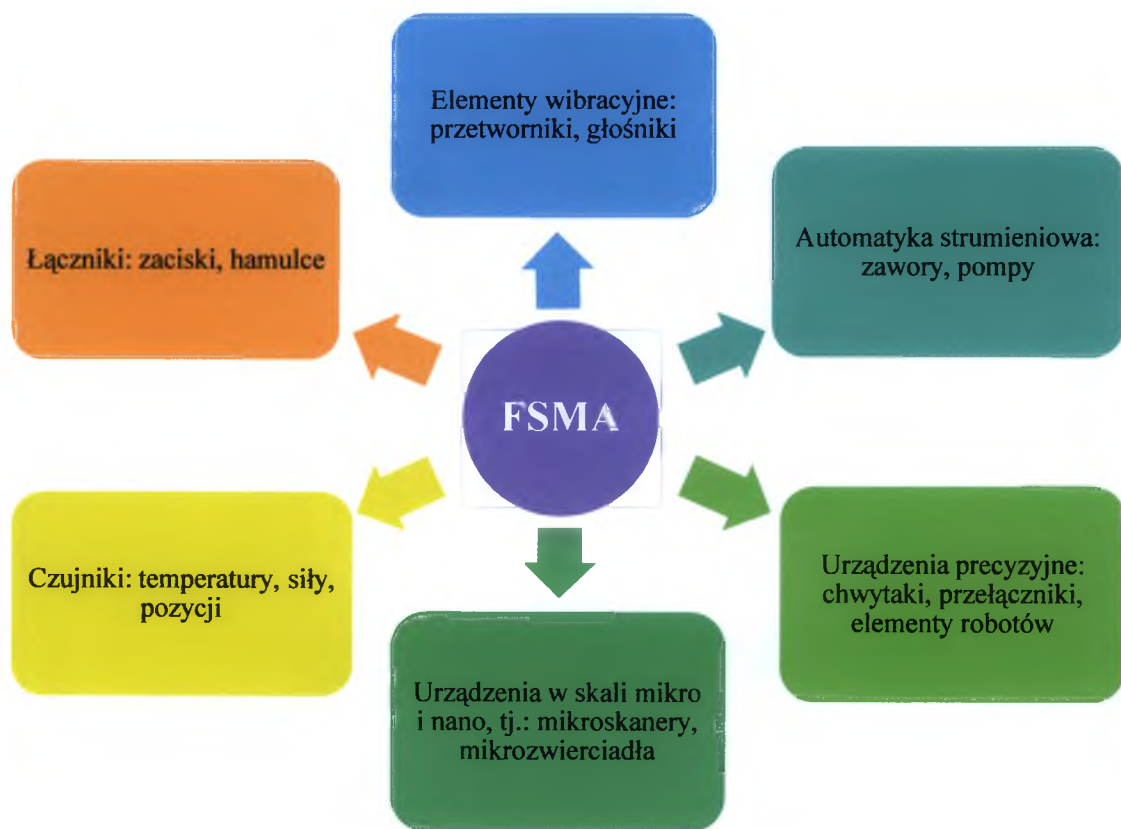
przemiana martenzytyczna jest bardzo dobrze zdefiniowana, a temperatury przemiany obniżają się wraz ze wzrostem zawartości indy i antymonu.

Y. Feng i inni [38] jako pierwsi udokumentowali występowanie wydzielenia fazy γ w polikrystalicznych stopach Ni-Mn-In z dodatkiem kobaltu z przedziału 0-8%at. Faza γ jest nieuporządkowanym roztworem stałym o strukturze typu A1. Na podstawie badań kalorymetrycznych autorzy [38] wykazali, że wraz ze zwiększaniem zawartości Co do 5%at. w stopach Ni-Mn-In z dodatkiem kobaltu temperatury przemiany martenzytycznej rosną, zaś powyżej tej zawartości, temperatury przemiany maleją o około 30K, co związane jest z występowaniem cząstek fazy γ . Ponadto, na podstawie przedstawionych wyników badań wytrzymałościowych można stwierdzić, że stopy Ni-Mn-In z dodatkiem kobaltu są mniej kruche i bardziej plastyczne w porównaniu do stopów Ni-Mn-Ga [38].

Wynika z tego, że istnieje możliwość znalezienia materiału alternatywnego dla monokrystalicznych stopów Ni-Mn-Ga, który potencjalnie może charakteryzować się podobnymi lub nawet lepszymi właściwościami przy zachowaniu niskich kosztów produkcji. Dodatkowo dzięki możliwości sterowania właściwościami poprzez niewielkie zmiany zawartości poszczególnych pierwiastków stopy z układu Ni-Mn-X ($X = \text{In}, \text{Co} + \text{In}$) mogą znaleźć szerokie zastosowanie w przemyśle.

Generalnie, FSMA na bazie Ni-Mn znalazły praktyczne zastosowania jako elementy w aktuatorach magnetyczno-mechanicznych pracujących w szerokim zakresie temperatur oraz z częstotliwością pracy do 500 Hz, jak również jako elementy hamulców, zacisków czy czujników. Materiały te coraz częściej wykorzystywane są również jako medium chłodzące zastępując gazy. Związane jest to z faktem dużej zmiany entropii ΔS , która towarzyszy przemianie martenzytycznej [12 - 16, 23].

Na rysunku 9 przedstawiono wybrane praktyczne zastosowania ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu na bazie niklu, jak na przykład wykorzystanie ich na elementy wibracyjne, sensory (czyli czujniki, głównie temperatury, siły, pozycji), elementy urządzeń precyzyjnych, tj. robotów, manipulatorów czy napędów liniowych, i inne [12 - 16, 23].



Rys. 9. Wybrane możliwości praktycznych zastosowań FSMA w przemyśle.

IV.2.2. STOPY NA BAZIE KOBALTU

Stopy typu Co-Ni-Ga to kolejna grupa ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu, która została opracowana na początku XXI wieku. Fazą macierzystą dla tych stopów jest uporządkowana struktura B2, zaś faza martenzytyczna najczęściej posiada strukturę martenzytu tetragonalnego $L1_0$. Dotychczas, maksymalny magnetyczny efekt pamięci kształtu MEPK jaki uzyskano dla elementów wykonanych z tego stopu wynosił około 4%. Ponadto, taśmy, w porównaniu do litego odlewane go materiału, charakteryzują się wyższymi wartościami temperatur przemiany martenzytycznej.

W stopie Co-Ni-Ga namagnesowanie wzrasta wraz ze zwiększeniem zawartości kobaltu, przy jednoczesnym obniżeniu stężenia niklu. Ponadto, Y. Kishi i inni [42] zaobserwowali, że niewielkie wzbogacenie stopu Co-Ni-Ga w tantal powoduje obniżenie temperatur przemiany martenzytycznej, podczas gdy dodatek aluminium podwyższa je, ale tylko w przypadku, gdy zastępuje gal. W stopach, w których

zawartość aluminium jest zwiększana przy jednoczesnym obniżeniu zawartości niklu, wartości temperatur przemiany martenzytycznej obniżają się.

Kolejnym przykładem stopów wykazujących magnetyczny efekt pamięci kształtu, który mógłby być alternatywą dla stopów zawierających w swoim składzie chemicznym gal jest stop Co-Ni-Al. Podobnie jak Ni-Mn-Ga-X oraz Ni-Fe-Ga, stop Co-Ni-Al jest modyfikacją bardzo kruchego bazowego stopu Ni-Al. W stopach, które posiadają niską zawartość kobaltu oraz wysoką zawartość aluminium, tzn. ok 30%at., przemiana martenzytyczna, jak również przemiana magnetyczna zachodzą powyżej temperatury pokojowej. Zmniejszenie zawartości niklu i zwiększenie zawartości kobaltu w stopie (tzn. kobalt staje się głównym składnikiem stopu), powoduje podwyższenie wartości temperatury Curie i obniżenie wartości temperatur przemiany martenzytycznej, w taki sposób, że faza macierzysta jest ferromagnetyczna w trakcie zachodzenia przemiany martenzytycznej, chociaż zachodzi w niższych temperaturach (około 200 K dla stopów z zawartością Ni = 39%at.). Nieznaczne zmniejszenie zawartości glinu i zwiększenie zawartości kobaltu w stopie powoduje wzrost wartości temperatur przemiany martenzytycznej i magnetycznej [43 - 44].

Fazą macierzystą dla stopów Co-Ni-Al, tak samo jak w przypadku stopów Co-Ni-Ga, jest wysokouporządkowana struktura B2, zaś fazą martenzytyczną - struktura L1₀. Niestety, obecność takiego typu struktury nie jest pożądaną, gdyż ogranicza osiąganie dużej wartości magnetycznego efektu pamięci kształtu. Przykładowo, uzyskana maksymalna wartość magnetycznego efektu pamięci kształtu MEPK dla stopów monokrystalicznych wynosi 0.6%, zaś dla stopów polikrystalicznych - 0.13%. Prawdopodobnie dzieje się tak z powodu podniesienia krytycznego naprężenia dla wariantu reorientacji martenzytu w strukturze L1₀ [43 - 44].

Plastyczność stopów Co-Ni-Al jest w dużej mierze podwyższona poprzez obecność dyspersyjnych wydzieleni fazy γ , której ilość może być uzyskiwana poprzez odpowiedni dobór składu chemicznego oraz obróbkę cieplną. Generalnie, obniżenie zawartości aluminium prowadzi do tworzenia się fazy γ , ale zastosowanie obróbki cieplnej w postaci wyżarzania w wysokich temperaturach z następnym hartowaniem, prowadzi do niemalże całkowitego zaniku tej fazy w tych stopach [43].

Ze względu na relatywnie dobre właściwości plastyczne FSMA na bazie kobaltu znalazły zastosowanie do budowy napędów liniowych w skali mikro i nano.

IV.2.3. STOPY NA BAZIE ŻELAZA

Kolejną badaną w ostatnim okresie grupę ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu stanowią stopy na bazie żelaza, np. Fe-Ni, Fe-Pt, Fe-Ni-X ($X = \text{Ga, Al}$) czy Fe-Co-Ni-Ti. Stopy te charakteryzują się dobrą plastycznością, co silnie związane jest z obecnością wydzieleni fazy γ . Obecność cząstek fazy γ umożliwia sterowanie zakresem temperatur przemiany magnetycznej i martenzytycznej, jak również kształtowaniem właściwości mechanicznych. Jak wykazano w pracy [45], obecność silnie dyspersyjnych wydzieleni fazy γ wewnątrz ziarn i na granicach, choć poprawia plastyczność stopu, to powoduje również obniżenie wartości odkształcenia, które towarzyszy przemianie martenzytycznej [45 - 47].

Zakres temperatur przemiany martenzytycznej w tych stopach również silnie jest związany z ich składem chemicznym. W stopach żelazo-platyna wartości T_M zawsze znajdują się poniżej temperatury pokojowej [45]. W przypadku stopów żelazo-pallad zakres temperaturowy przemiany jest na poziomie 296 K i gwałtownie obniża się wraz ze wzrostem zawartości palladu powyżej 30%at. Wzbogacenie stopów Fe-Pd (Pd \sim 29%at.) dodatkiem kobaltu, przy jednoczesnym obniżeniu zawartości żelaza, również powoduje obniżenie temperatur przemiany. Dla stopów z zawartością palladu większą niż 31%at., zarówno dodatek kobaltu jak i niklu, powoduje obniżenie wartości temperatur przemiany martenzytycznej, ale także powoduje podwyższenie wartości namagnesowania [48 - 49].

R.D. James i M. Wutting [50] zaobserwowali maksymalny magnetyczny efekt pamięci kształtu (MEPK) w monokrystalicznych stopach Fe-Pd o zawartości żelaza 31%at., równy około 1%. W stopach polikrystalicznych, w zależności od wielkości ziarna, magnetyczny efekt pamięci kształtu mieści się w przedziale od 0.01% do 0.05%.

Mimo, iż stopy na bazie Fe posiadają niższe wartości odkształcenia indukowanego polem magnetycznym, niż opisywane stopy Ni-Mn-Ga czy Co-Ni-Al znalazły one zastosowanie w automatyce strumieniowej [23, 49, 51 - 53].

IV.2.4. PODSUMOWANIE INFORMACJI O RODZAJACH FSMA

Na podstawie powyższego przeglądu literatury można stwierdzić, że ferromagnetyczne stopy z pamięcią kształtu (FSMA) są relatywnie nową i obiecującą, pod względem potencjalnych praktycznych zastosowań w przemyśle, grupą materiałów inteligentnych. Istotny wpływ na ich właściwości ma skład chemiczny, który determinuje zakres i wartości temperatur przemiany martenzytycznej i magnetycznej, a także efekt pamięci kształtu, co w rezultacie wpływa na ich możliwości aplikacyjne [54 - 55].

Najbardziej popularnym i najszerzej opisywanym pod względem struktury i właściwości przedstawicielem FSMA są stopy Ni-Mn-Ga. Elementy wykonane z tych stopów charakteryzują się między innymi dużą częstotliwością pracy (kilką kHz) czy krótką stałą czasową zadziałania. Do wad stopów Ni-Mn-Ga należą kruchość oraz trudności związane z ich wytwarzaniem (hodowlą monokryształów i niską temperaturą topnienia galu, czyli $T_f = 303$ K).

Dlatego też, w literaturze można znaleźć prace podejmujące badania mające na celu znalezienie alternatywnego materiału, którego koszty wytworzenia będą niższe przy zachowaniu lub polepszeniu właściwości użytkowych [54 - 62].

Takimi „zamiennikami” mogłyby być stopy na bazie żelaza, ale jak przedstawiono w pracach [51 - 53], stopy Fe-Pt, bez względu na różnice w składzie chemicznym, charakteryzują się wartościami temperatur przemiany martenzytycznej będącymi zawsze poniżej temperatury pokojowej, co zdecydowanie utrudnia ich praktyczne zastosowanie. Zaś stopy żelazo-pallad charakteryzują się niskim maksymalnym magnetycznym efektem pamięci kształtu (w monokryształach MEPK wynosi ok. 1%, zaś dla stopów polikrystalicznych o około rząd wartości niższy), zatem nie mogą być stosowane na elementy aktuatorów czy napędów liniowych [49].

W wielu pracach naukowych podjęto również próby charakterystyki stopów na bazie kobaltu jako materiału mogącego stanowić alternatywę dla dobrze znanych stopów Ni-Mn-Ga. Podstawowym atutem tych stopów jest występowanie dyspersyjnych wydzieleni pierwotnych fazy γ , której ilość jest determinowana odpowiednim doбором składu chemicznego oraz parametrów obróbki cieplnej. Obecność fazy γ powoduje podwyższenie plastyczności stopów, co potencjalnie zwiększa możliwości ich praktycznego zastosowania. Istotną wadą tych stopów jest to, że bardzo często faza martenzytyczna posiada strukturę martenzytu

tetragonalnego $L1_0$, co ogranicza możliwości osiągnięcia dużej wartości magnetycznego efektu pamięci kształtu. Jak pokazują dane literaturowe [43, 63 - 65] dotychczas w tych stopach uzyskano MEPK na poziomie około 4% dla stopów monokrystalicznych, zaś dla polikrystalicznych taśm MEPK wynosi około 1%, a dla litego stopu - 0.13%. Tak niskie wartości magnetycznego efektu pamięci kształtu zdecydowanie utrudniają zastosowanie tych materiałów w przemyśle.

Na przestrzeni ostatniej dekady zauważalny jest znaczący wzrost zainteresowania polikrystalicznymi stopami na bazie niklu czyli Ni-Mn-X gdzie: X = In, In+Co, Sn, Sb, Al, Co. W stopach z dodatkiem indu i antymonu w przedziale między 10-16%at. K. Koyama i inni [37] zaobserwowali bardzo dobrze zdefiniowaną przemianę martenzytyczną. Zwiększenie zawartości pierwiastków takich jak: In, Sn, Sb powoduje obniżenie temperatur przemiany martenzytycznej. S. Morito i inni [31] wykazali, że stopy z dodatkiem Al, z powodu wydzielania się cząstek fazy γ , charakteryzują się relatywnie dobrą plastycznością, co w rezultacie zwiększa ich potencjalne możliwości praktycznego zastosowania.

Zatem najlepszym rozwiązaniem byłoby opracowanie składu chemicznego stopu na bazie Ni-Mn, który charakteryzowałby się dobrze zdefiniowaną przemianą martenzytyczną, bardzo blisko wartości temperatury pracy elementu wykonanego z tego stopu, i temperaturze T_C o wartości wyższej niż temperatura pokojowa. Taki stop mógłby znaleźć zastosowanie na aktuatorach w wielu urządzeniach.

Powyższe wymagania spełnia między innymi stop Ni-Mn-In. Jednakże charakteryzuje się on dużą kruchością. Wprowadzenie do stopu bazowego Ni-Mn-In kobaltu może spowodować poprawę plastyczności stopu poprzez wydzielenie się dyspersyjnych cząstek fazy γ . Dotychczas została opublikowana tylko jedna praca naukowa w której przedstawiono wyniki badań mikroskopowych oraz wytrzymałości na rozciąganie stopów Ni-Mn-In z dodatkiem kobaltu potwierdzających, że dodatek Co sprzyja występowaniu cząstek uplastyczniającej fazy γ [38].

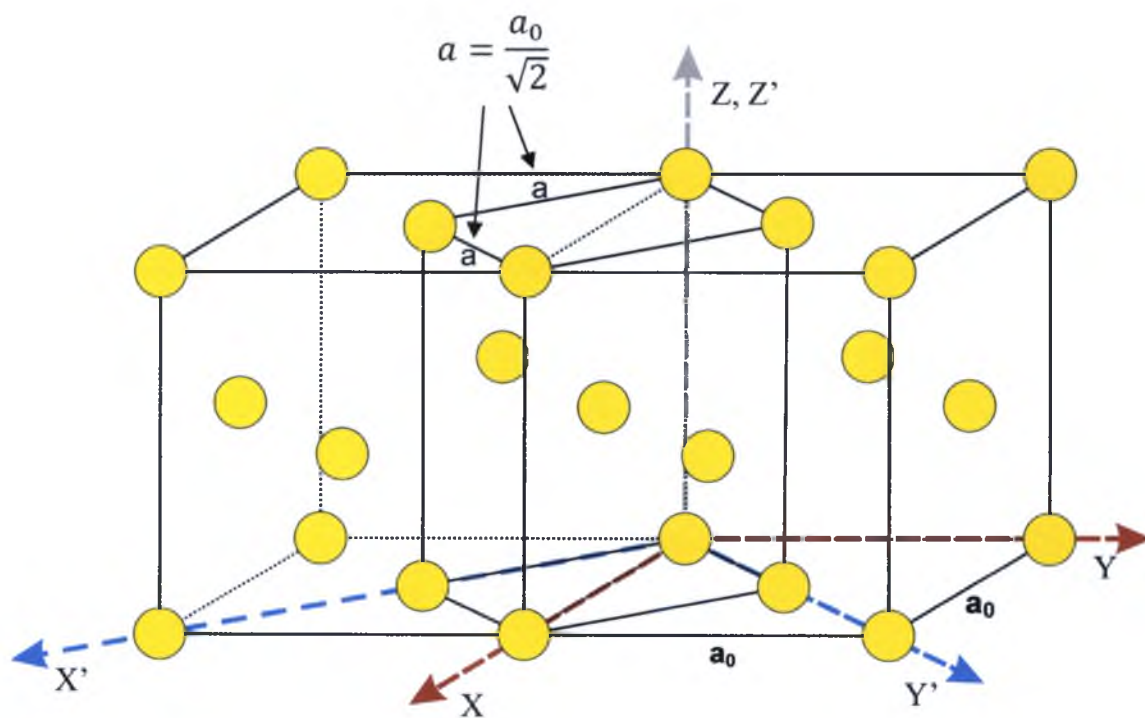
Dlatego też, w niniejszej pracy jako materiał badań wybrano polikrystaliczne, ferromagnetyczne stopy wykazujące magnetyczny efekt pamięci kształtu z układu Ni-Co-Mn-In o składzie chemicznym zapewniającym występowanie wydzieleni uplastyczniającej fazy γ .

IV.4. FERROMAGNETYCZNE STOPY Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU Ni-Co-Mn-In

W literaturze ostatniej dekady można znaleźć prace na temat struktury i właściwości ferromagnetycznych stopów wykazujących pamięć kształtu Ni-Co-Mn-In [11 - 12, 38, 66].

IV.4.1. STRUKTURA STOPÓW Ni-Co-Mn-In

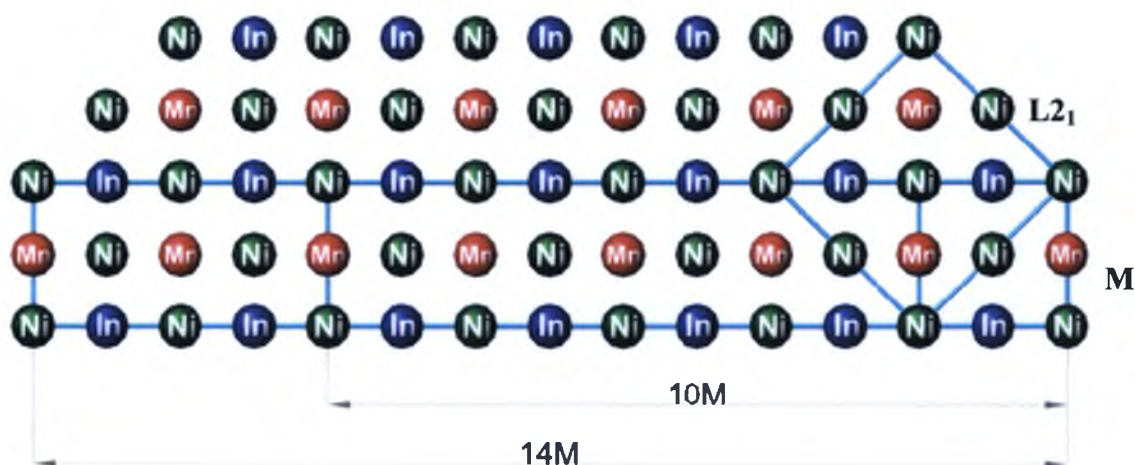
Ferromagnetyczne stopy z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In podlegają termosprężystej przemianie martenzytycznej z fazy o wysokiej symetrii (fazy macierzystej) do fazy o niższej symetrii (fazy martenzytycznej). W stopach tych przemiana martenzytyczna polega na odkształceniu sieci (zwanej odkształceniem Baina) fazy macierzystej, która posiada strukturę regularną, ściennie centrowaną. Schemat przedstawiający zależność pomiędzy siecią regularną ściennie centrowaną, a martenzytem według modelu Baina przedstawiono na rysunku 10.



Rys. 10. Zależność pomiędzy siecią regularną ściennie (fazy macierzystej, a_0), a tetragonalną przestrzennie centrowaną siecią martenzytu wg modelu Baina [4].

Zależnie od składu chemicznego stopu, struktura martenzytu może posiadać następujące typy odkształcenia sieci: tetragonalne, rombowe lub jednoskośne.

Bardzo często w literaturze parametry sieci fazy martenzytycznej są przedstawiane w oparciu o strukturę $L2_1$, a odkształcenie strukturalne jest związane z tetragonalnością c/a . Dzięki temu, stosunek c/a daje orientacyjną informację o maksymalnym odkształceniu w stopach magnetycznych. Relacje pomiędzy strukturą $L2_1$, a martenzytem przedstawiono na rys. 11.



Rys. 11. Wzajemne relacje struktury fazy macierzowej ($L2_1$) i martenzytu (M) [41].

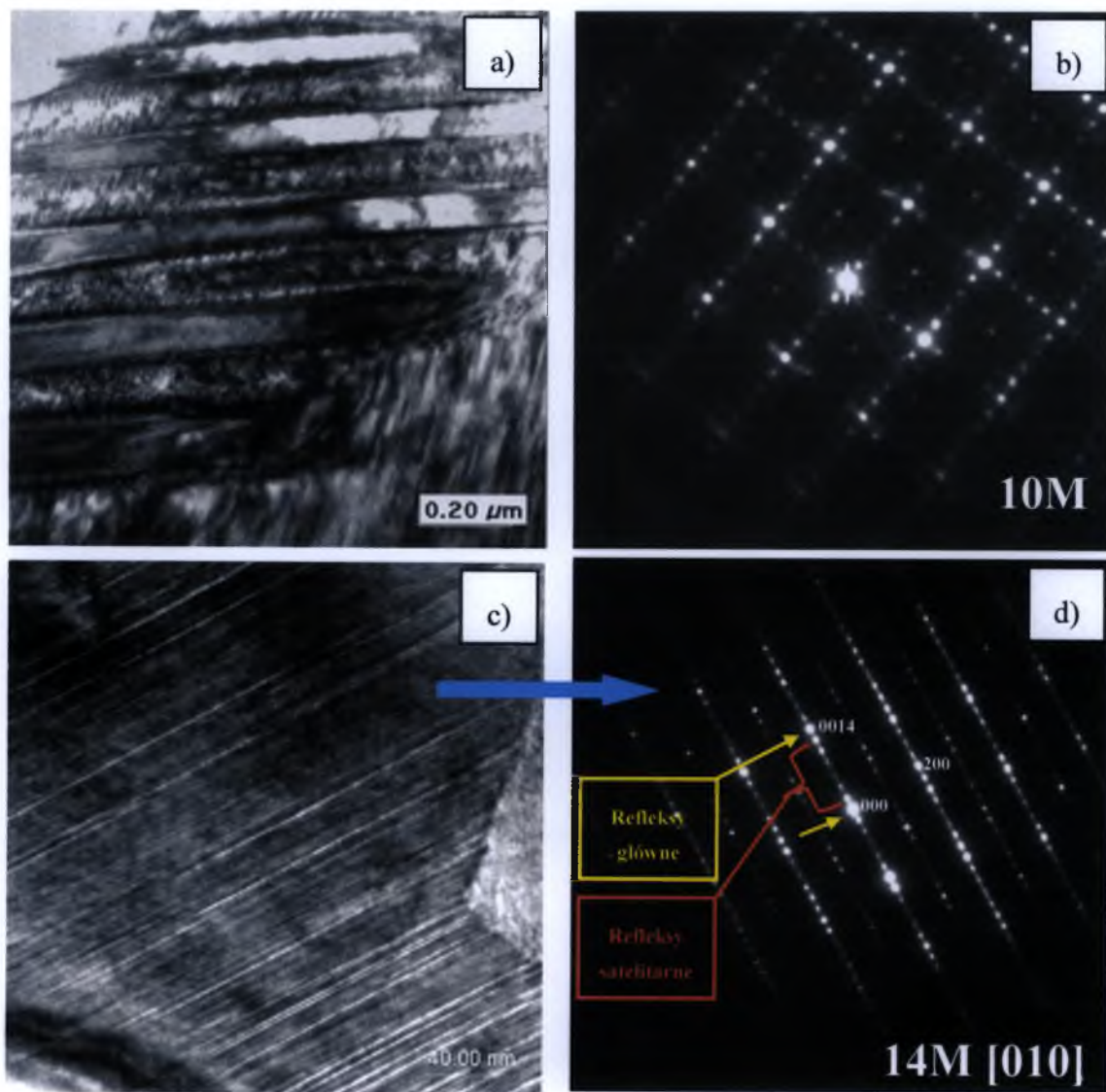
W stopach typu Ni-Co-Mn-In najczęściej obserwuje się występowanie modulowanych struktur martenzytycznych [67].

Termin struktura modulowana może być użyty do opisu dowolnego periodycznego lub częściowo periodycznego zaburzenia struktury kryształu z okresem wyraźnie większym niż rozmiar komórki elementarnej [71]. Ze względu na charakter fizyczny tego zjawiska wyróżniamy:

- 1) Modulację magnetyczną - periodyczną zmianę orientacji atomowego momentu magnetycznego;
- 2) Modulację obsadzeniową - periodyczną zmianę obsadzenia danej pozycji krystalograficznej;
- 3) Modulację przesunięciową - periodyczną zmianę współrzędnej względnej danego atomu;
- 4) Modulację o strukturze poprzeraścanej - poprzeraścianie struktury odniesienia przez jedną lub więcej innych struktur, których okresy sieci są od siebie niezależne.

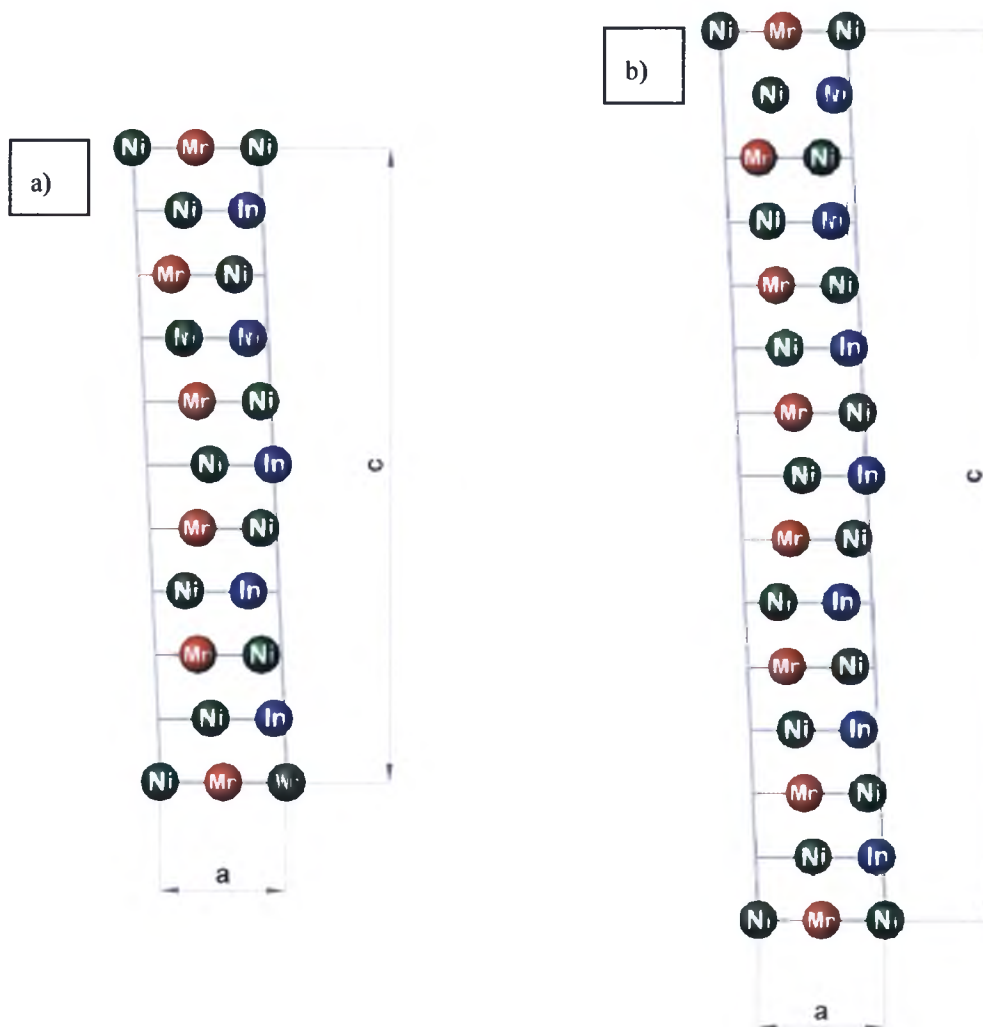
Występowanie struktury modulowanej w materiale można zaobserwować na elektronogramach w postaci grupowania się w regularny sposób wokół silnych refleksów (refleksów głównych) słabszych refleksów, które są nazywane refleksami satelitarnymi lub, po prostu, satelitami [71 - 74].

W stopach Ni-Co-Mn-In najczęściej obserwowane fazy martenzytyczne posiadają 5 lub 7 komórek elementarnych, które są określane mianem martenzytu modulowanego, odpowiednio, pięcio- i siedmio- warstwowego, oznaczane w literaturze jako 10M (rys. 12 a i 12 b) oraz 14M (rys. 12 c i 12 d).



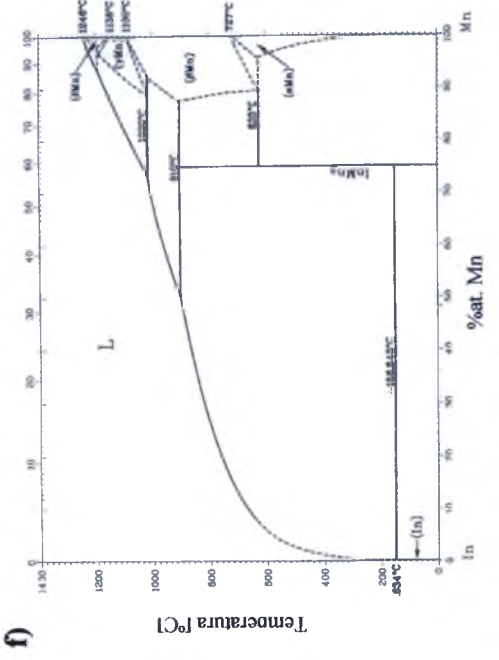
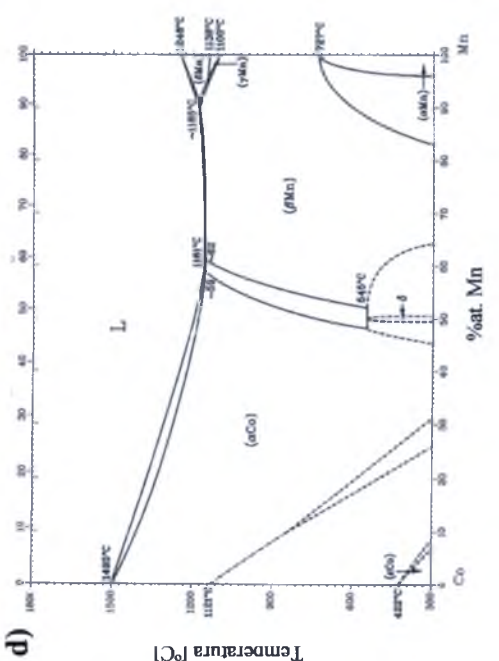
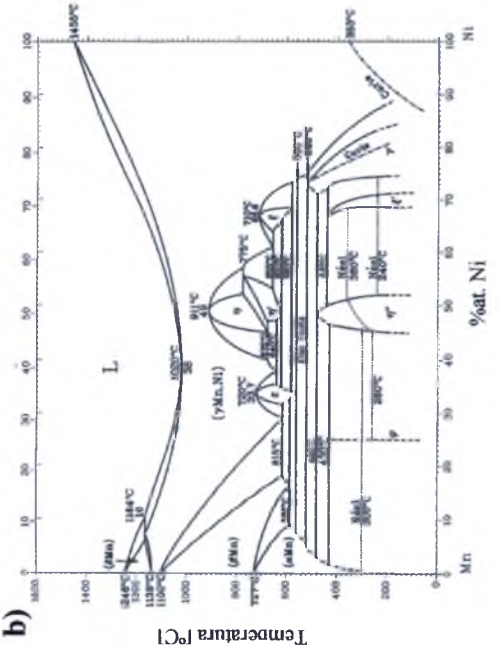
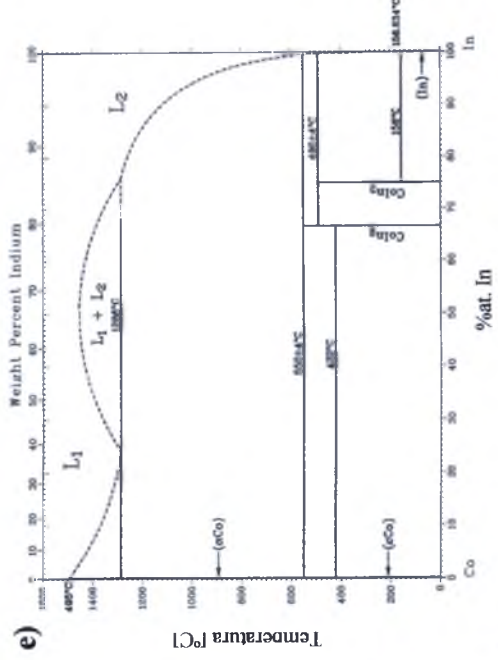
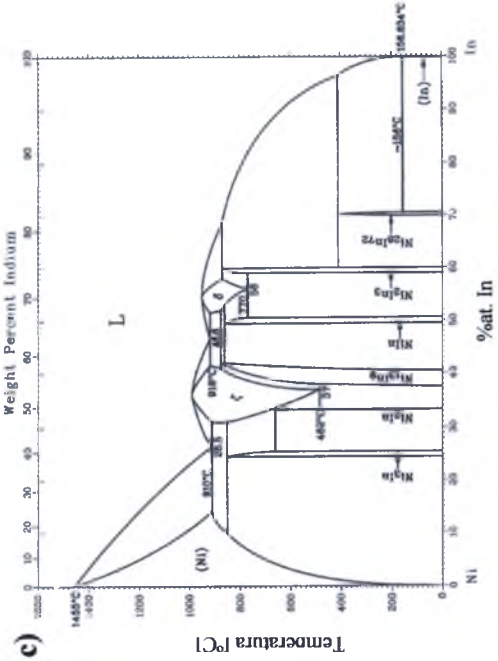
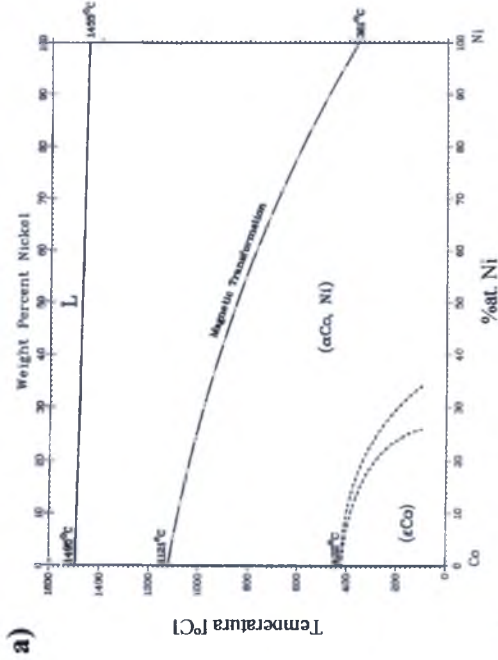
Rys. 12. (a) Obraz mikrostruktury w TEM modulowanego pięciowarstwowego martenzytu 10M w polu jasnym (b) i odpowiadająca mu dyfrakcja elektronowa [20], (c) obraz mikrostruktury w TEM modulowanego siedmiowarstwowego martenzytu 14M (d) wraz z odpowiadającym mu elektronogramem [68].

Sekwencja ułożenia atomów w modulowanych strukturach martenzytycznych 10M i 14M według notacji Zdhdanova przedstawia się odpowiednio w następujący sposób: $(3\bar{2})_2$ i $(5\bar{2})_2$, co oznacza pięciokrotne i trzykrotne kolejne przesunięcia warstw atomowych w jednym kierunku, oraz dwukrotne przesunięcie w kierunku przeciwnym. Modele modulowanych martenzytów pięcio- i siedmio- warstwowych wraz z przesunięciami według notacji Zdhdanova przedstawiono na rys. 13 [8, 67, 73 - 74].



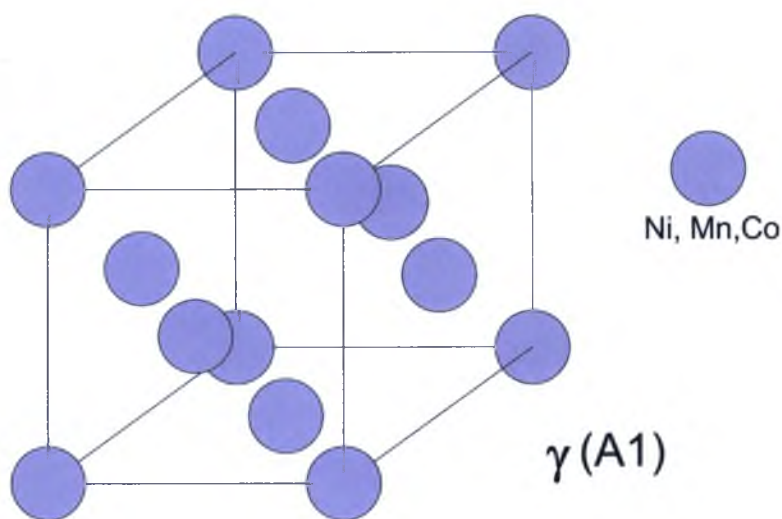
Rys. 13. Schemat konfiguracji atomów w martenzytach typu (a) 10M oraz (b) 14M, wraz z przesunięciami według notacji Zdhdanova [8, 67].

Nie opracowano dotychczas jednego zbiorczego i zarazem dokładnego układu równowagi fazowej dla czteroskładnikowych stopów Ni-Co-Mn-In. W niniejszej pracy, dla ogólnego wyobrażenia zachodzących w badanych stopach procesów, postanowiono przedstawić zestawienie dwuskładnikowych układów równowagi fazowej, typowych dla omawianych stopów, czyli: Ni-Co, Ni-Mn, Ni-In, Co-Mn, Co-In oraz Mn-In (rys. 14).



Rys. 14. Układy równowagi fazowej dla (a) Ni-Co, (b) Ni-Mn, (c) Ni-In, (d) Co-Mn, (e) Co-In, (f) Mn-In [75].

Autorzy Y. Feng i inni [38] w litych stopach typu $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-y}\text{Co}_y$ zaobserwowali występowanie uporządkowanej fazy γ . Faza ta jest roztworem stałym nieuporządkowanym na bazie niklu o strukturze typu A1 (rys. 15) i tworzy się w efekcie długotrwałego wygrzewania. Obecność wydzielenia fazy γ w stopach Ni-Co-Mn-In, tak jak i w stopach Co-Ni-Al, powoduje poprawę plastyczności w temperaturze pokojowej oraz podatność przy odkształcaniu na gorąco.

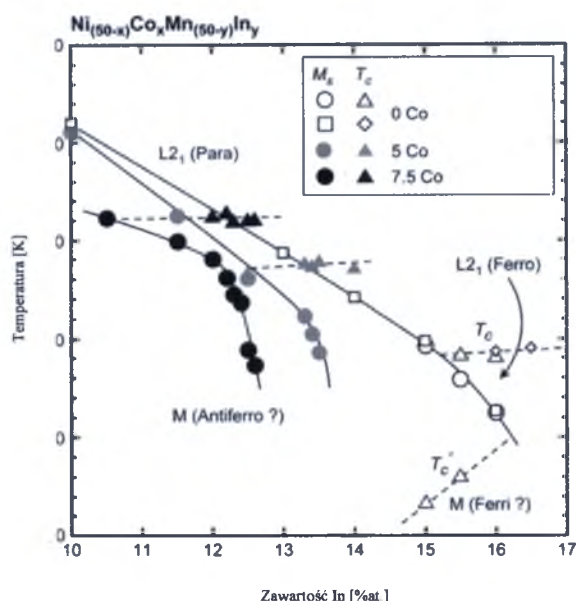


Rys. 15. Komórka elementarna fazy γ o strukturze typu A1.

IV.4.2. WŁAŚCIWOŚCI STOPÓW Ni-Co-Mn-IN

Bardzo ważnym parametrem, który determinuje zakres i wartości temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej, temperaturę Curie, wartości namagnesowania, a zatem ich właściwości aplikacyjne jest skład chemiczny stopów Ni-Co-Mn-In oraz ich obróbka cieplna. Niewielka zmiana stężenia kobaltu lub indu (ok. 0.2%at.) powoduje bardzo duże zmiany wartości T_M oraz T_C (rzędu nawet kilkudziesięciu Kelvinów).

W. Ito i inni [67] przedstawili wyniki badań kalorymetrycznych i strukturalnych dla odlewanych, litych stopów Ni-Mn-In oraz Ni-Co-Mn-In po homogenizacji w temperaturze 1173 K przez 24 godziny. Autorzy wykazali, że wartość temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s obniża się wraz ze wzrostem zawartości indu, zaś temperatura Curie fazy macierzystej jest niemalże niezależna od zawartości indu w przedziale 10-13%at. Jeśli do bazowego stopu Ni-Mn-In zostanie wprowadzony kobalt w stężeniu 5%at. lub 7.5%at. w miejsce niklu to wartości M_s obniżają się, zaś T_C wzrastają (rys. 16) [36, 67].

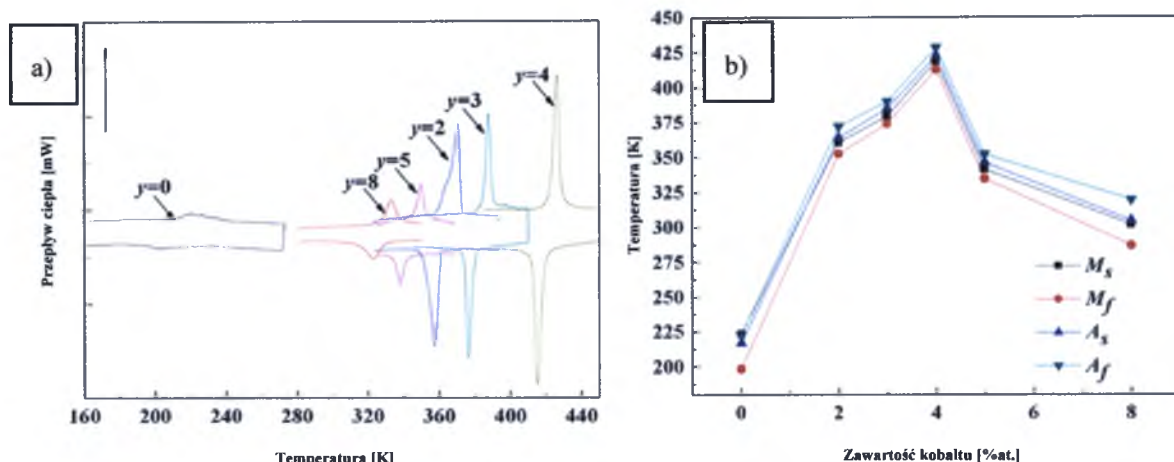


Rys. 16. Zależność wartości temperatur M_s i T_c od zawartości indu w stopie [36, 67].

Podobne zależności zaobserwowali i wykazali w swojej pracy J. Liu i inni [66] dla taśm wykonanych ze stopu $Ni_{46}Co_5Mn_{35}In_{14}$, w których wprowadzenie 5%at. Co zostało dokonane przy jednoczesnym obniżeniu zawartości manganu i niklu w stopie. Badany materiał poddany został wyżarzaniu w temperaturach 973 – 1173 K w różnych przedziałach czasowych (od 0.5 do 2 godzin). Autorzy wykazali, że wyżarzanie ma niewielki wpływ na zmianę wartości temperatury przemiany martenzytycznej, jednakże w znaczący sposób obniża histerezę cieplną. Ponadto, stwierdzono, że wyżarzanie podwyższa stopień uporządkowania atomowego materiału, co w konsekwencji, może prowadzić do obniżenia wartości temperatur przemiany martenzytycznej.

Y. Feng i inni [38] zaprezentowali wyniki badań dla polikrystalicznych litych stopów $Ni_{50}Mn_{34}In_{16-y}Co_y$ ($y = 0, 2, 4, 5, 8$). Wszystkie próbki poddano wyżarzaniu ujednorodniającemu w temperaturze 1173 K przez 12 godzin. Dla stopów z dodatkiem kobaltu zauważono, że przemiana jest bardzo dobrze zdefiniowana, a wartości temperatur charakterystycznych mocno przesunięte w stronę wyższych wartości w porównaniu do stopu wyjściowego $Ni_{50}Mn_{34}In_{16}$ (rys. 17). Ponadto, autorzy zaobserwowali, że temperatury przemiany martenzytycznej wzrastają wraz ze wzrostem zawartości kobaltu w stopie, jednakże powyżej zawartości 5%at. Co obniżają się o około 70 K. Autorzy pracy [38] zmiany temperatur przemiany martenzytycznej w opracowanych stopach tłumaczą tym, iż wraz ze zmianą składu chemicznego stopów zmienia się ich skład fazowy. W stopach z zawartością kobaltu 5%at. i 8%at. zaobserwowano występowanie cząstek uplastyczniającej fazy γ . W związku z występowaniem bogatych w kobalt i ubogich w ind wydzielen fazy γ zmienia się

skład chemiczny osnowy, co w rezultacie prowadzi do przesunięcia temperatur przemiany martenzytycznej w stronę niższych wartości.



Rys. 17. a) Krzywe DSC oraz b) zestawienie graficzne temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej dla stopów $Ni_{50}Mn_{34}In_{16-y}Co_y$ ($y = 0, 2, 3, 4, 5, 8$) [38].

W polikrystalicznych stopach typu Ni-Co-Mn-In entalpia ΔH i entropia ΔS zmieniają się w podobny sposób jak wartości temperatur przemiany martenzytycznej. Wartości ΔH i ΔS rosną wraz ze wzrostem temperatur przemiany martenzytycznej. Wraz ze wzrostem zawartości kobaltu w stopie, stopień uporządkowania fazy macierzystej zmniejsza się, co prowadzi do zwiększenia wartości energii wewnętrznej oraz ciepła przemiany fazowej uwalnianego podczas transformacji. Dlatego też, zmiany entalpii i entropii wzrastają dla stopów z zawartością kobaltu do 5%at. [11, 38].

Wraz ze zmianą składu chemicznego stopów, zmieniają się wartości temperatur przemiany martenzytycznej oraz struktura krystaliczna martenzytu. Z przeglądu literatury nie można jednak podać jednoznacznych wniosków dotyczących zależności struktury FSMA od temperatur przemiany martenzytycznej, ponieważ w różnych pracach otrzymano rozbieżne wyniki.

Przykładowo, autorzy pracy [67] stwierdzili, że strukturę martenzytu 10M posiadają stopy spełniające warunek: $T_M < 273$ K, strukturę martenzytów 10M i 14M posiadają stopy, których $T_M \approx 273$ K, zaś strukturę martenzytów 14M oraz NM posiadają stopy, w których temperatura przemiany martenzytycznej T_M znajduje się powyżej temperatury pokojowej.

K. Prusik i inni [68] wykazali obecność struktur 10M oraz 14M w stopie $\text{Ni}_{41}\text{Co}_5\text{Mn}_{36}\text{In}_{19}$ w którym temperatura przemiany martenzytycznej T_M wynosiła około 366K, zaś wartość temperatury Curie $T_C = 362$ K.

W. Maziarz [8] przedstawił wyniki badań strukturalnych, kalorymetrycznych i wytrzymałościowych dla stopów Ni-Mn-X ($X = \text{In}, \text{Sn}, \text{In} + \text{Co}, \text{Sn} + \text{Co}$) otrzymanych różnymi metodami, między innymi poprzez: konwencjonalne odlewanie oraz odlewania na wirujący walec, czyli melt-spinning. Badania kalorymetryczne wykazały, że stopy potrójne, otrzymane przy użyciu metody konwencjonalnego odlewania, posiadały wyraźną przemianę martenzytyczną charakteryzującą się dużym ciepłem przemiany (14 - 17 J/g). Temperatury M_s tych stopów różniły się, nawet o 20 K, ze względu na różny stosunek stężenia elektronowego e/a . Ponadto, na krzywych DSC dla stopów Ni-Mn-X nie obserwowano przemiany w zakresach $T_C < M_s$ oraz $M_s > T_C$, co wytłumaczono tym, iż przemiana martenzytyczna i magnetyczna mogły zachodzić równocześnie. Dodatek 3%at. kobaltu do stopów Ni-Mn-In prowadził do rozdzielenia pików przemiany martenzytycznej i magnetycznej oraz do przesunięcia wartości temperatur T_M oraz T_C w przeciwnych do siebie kierunkach, to znaczy temperatury przemiany martenzytycznej obniżyły się, zaś temperatura Curie podwyższyła się.

E. Duman i inni [70] oraz W. Maziarz i inni [77] w swoich pracach podjęli próbę porównania trójskładnikowych stopów Ni-Mn-In do czteroskładnikowych Ni-Co-Mn-In wytworzonych przy użyciu metody konwencjonalnego odlewania. Wykazali oni obecność dwóch faz martenzytycznych, w tym modulowanej struktury typu 4O dla wszystkich badanych stopów. Ponadto, w przypadku układu $\text{Ni}_{42}\text{Mn}_{36}\text{In}_{14}\text{Co}_8$ zaobserwowano całkowity zanik przemiany. Zjawisko to wytłumaczono zmianą stosunku stężenia elektronowego e/a w wyniku dodatku kobaltu do trójskładnikowych stopów Ni-Mn-In, a tym samym nakładaniem się przemiany martenzytycznej i magnetycznej z równoczesnym przesuwaniem się względem siebie temperatur początku przemiany martenzytycznej M_s i temperatury Curie T_C .

W pracach [8, 11, 38, 78] przedstawiono wyniki badań mechanicznych dla litych stopów otrzymanych metodą konwencjonalnego odlewania. Właściwości mechaniczne określone podczas prób ściskania i rozciągania próbek po obróbce cieplnej, wykazały, że stopy z najwyższą zawartością fazy γ (ok. 20%) pozwoliły na osiągnięcie najlepszego kompromisu pomiędzy wytrzymałością i plastycznością, to znaczy wytrzymałością na poziomie 1000 MPa połączoną z odkształceniem na poziomie 18%.

Ponad dwukrotne obniżenie tych właściwości stwierdzono w stopach z najniższą zawartością fazy γ . Niezależnie od udziału procentowego fazy γ , wszystkie stopy posiadały podobny zakres sprężysty, w zakresie naprężenia około 300 MPa. Ta cecha może być wykorzystywana do projektowania pseudosprężystych stopów o niewielkiej histerezie w szerokim zakresie temperaturowym.

Reasumując, najważniejszym elementem, który determinuje właściwości stopów Ni-Co-Mn-In jest skład chemiczny, a dokładniej zawartość kobaltu i indu w stopie. Odpowiednio dobrane stężenie indu i kobaltu powoduje zmiany wartości temperatur przemian T_M i T_C , właściwości użytkowych (np. plastyczności i sprężystości), a w rezultacie ich późniejsze potencjalne zwiększenie możliwości zastosowania.

Na podstawie danych literaturowych można zaobserwować, że pomimo dużego zainteresowania tymi materiałami, nadal pozostaje wiele zjawisk, które nie zostały wyjaśnione i opisane. Niejednokrotnie, zamieszone w literaturze dane bardzo od siebie odbiegają (tabela 2). Dlatego też, w niniejszej pracy postanowiono zająć się szczegółowo badaniem tego rodzaju stopów.

Tabela 2. Zestawienie analizy strukturalnej, przemiany martenzytycznej i magnetycznej z najważniejszych publikacji dotyczących stopów typu Ni-Co-Mn-In.

Autorzy	Co [% at.]	In [% at.]	M_s [K]	T_C [K]	Struktura	Rodzaj materiału
Y. Feng i in. [38]	3	13	375	---**	MM + FG	Lity
W. Maziarz i in. [8], [69]	3	14.5	356	358	FM	Lity
W. Maziarz i in. [8], [69]	3	19	309	363	FM + MM	Taśmy
Y. Feng i in. [38]	4	13	405	---**	MM + FG	Lity
K. Prusik i in. [68]	4	18	403	382	FM + MM	Lity
W. Ito i in. [67]	5	10	511	315	MM	Lity
W. Ito i in. [67]	5	12.5	361	367	MM	Lity
W. Ito i in. [67]	5	13.5	286	379	MM	Lity
W. Maziarz i in. [8], [69]	5	14.5	---*	373	FM	Lity
Y. Feng i in. [38]	5	15	330	---**	MM + FG	Lity
K. Prusik i in. [68]	5	18	383	400	FM + MM	Lity
K. Prusik i in. [68]	5	20	414	402	FM	Lity

cd. Tabela 2. Zestawienie analizy strukturalnej, przemiany martenzytycznej i magnetycznej z najważniejszych publikacji dotyczących stopów typu Ni-Co-Mn-In.

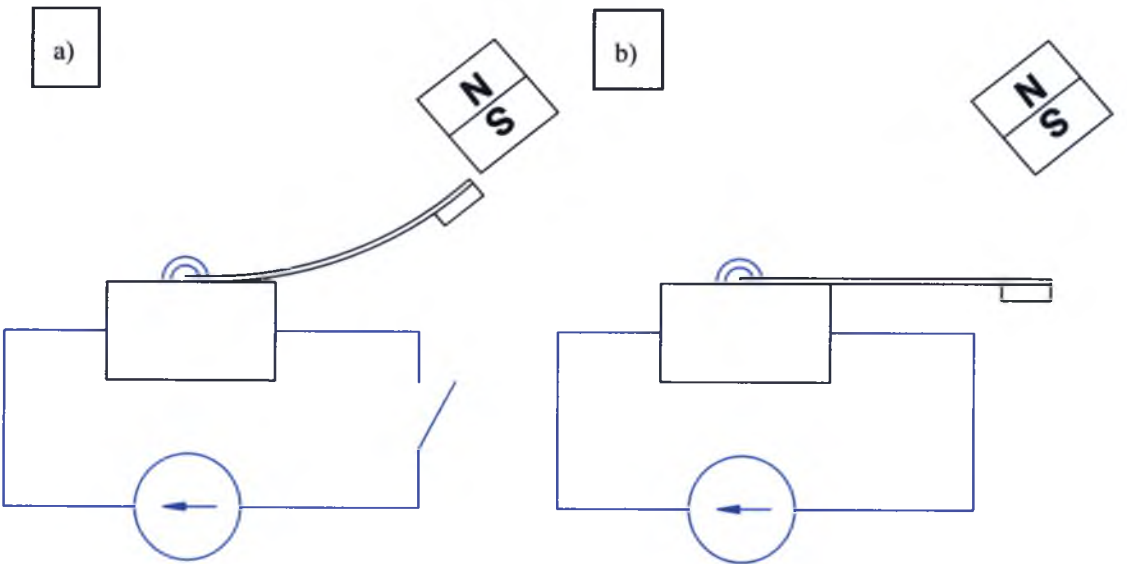
Autorzy	Co [% at.]	In [% at.]	M_s [K]	T_C [K]	Struktura	Rodzaj materiału
Y. Feng i in. [38]	8	15	310	---**	MM + FG	Lity
W. Ito i in. [67]	7.5	12	381	425	MM	Lity

* - brak przemiany martenzytycznej w zakresie od 153 K do 423 K
**- brak zamieszczonych w pracy konkretnych wyników badań

MM – martenzyt modulowany FM – faza macierzysta FG – faza γ

IV.4.3. ZASTOSOWANIE STOPÓW NI-CO-MN-IN

W ferromagnetycznych stopach z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In możliwość „załączania” odzysku kształtu może być wykorzystywana do szeroko pojętego wprawiania w ruch różnych mechanizmów i części maszyn. Aby to jednak było możliwe, konieczne jest zastosowanie pary komponentów złożonych z oddziaływania wymuszającego ruch powrotny wprawianego w ruch mechanizmu (na przykład oddziaływań magnetycznych, sprężyn - poduszek gazowych, i tym podobnych - rys. 18) oraz elementu napędowego w postaci wstępnie ukształtowanej płytki z FSMA.



Rys. 18. Schemat (a) wyłączonego i (b) załączonego mikroaktuatora wykonanego z FSMA.

Zjawisko odzysku kształtu w tych stopach, jak wykazały badania amerykańskich ośrodków naukowych, przebiega przy bardzo małych stałych czasowych - czas

zadziałania poniżej 5ms. Ze względu na fakt, iż podczas zmiany kształtu generowane są znaczne siły, planowane jest wykorzystanie ich do budowy innowacyjnych napędów liniowych w stali mikro i nano.

Analizując występujące na rynku podobne rozwiązania można zauważyć, że napędy współcześnie stosowane bazują w znacznej części na zjawisku piezoelektrycznym. Zjawisko to mimo krótszych stałych czasowych zadziałania posiada istotną wadę, jaką jest konieczność stosowania wysokich napięć sterujących akuatorem. Ponieważ udało się już opracować model nanonapędu o zbliżonej funkcjonalności do napędów Physik Instrumente NexAct [79], możliwe jest również uproszczenie układu sterowania w porównaniu do zaproponowanego Physik Intrumente GmbH. Uproszczenie sterowania jest możliwe przede wszystkim dlatego, że aktywacja zjawiska odzysku kształtu jest możliwa już przy napięciu 1,5V, co w odróżnieniu od napędów piezoelektrycznych umożliwia sterowanie zjawiska bezpośrednio z portów mikroprocesora (standard TTL pozwala na generowanie napięć do 5,5V). Zaproponowany przez Physik Instrumente system napędowy wymaga sterowania za pomocą napięcia do 40V.

Ponieważ przewidywane zastosowanie będzie bazowało na technice zbliżonej do działania liniowych silników krokowych, z wykorzystaniem czterech mechanizmów dźwigniowych, wykonanych ze stopu o dwustanowej geometrii sterowanej napięciowo, nie jest potrzebne uzyskiwanie położeń pośrednich ruchu. Możliwość opracowania mikroakuatorów o niewielkim napięciu sterującym jest bardzo istotnym czynnikiem, dla którego w wielu ośrodkach naukowo-badawczych rozpoczęło prace nad tymi stopami.

Sam akuator, którego prototypy wykonano już z stopów FSMA, nie warunkuje jego praktycznego zastosowania. W literaturze dostępne są już pierwsze opisy prób opracowania nowej generacji urządzeń wspomagających przepływ cieczy (pomp perystaltyczne o ruchu robaczkowym aktywowanym sekcjami), dozujące leki dożylnie (np. insulinę), dozujące proszki jak na przykład mleczko wapienne służące do przemysłowego oczyszczania gazów spalinowych z tlenków siarki, których elementy aktywne są wykonane z ferromagnetycznych materiałów z pamięcią kształtu na bazie Ni-Mn z dodatkiem kobaltu oraz indu [2, 12 - 13, 15, 33, 78 - 82].

IV.4.4. PODSUMOWANIE INFORMACJI O STOPACH Z UKŁADU Ni-Co-Mn-In

Na podstawie powyższego przeglądu literatury można stwierdzić, że ferromagnetyczne stopy z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In są relatywnie nową i obiecującą (pod względem potencjalnych zastosowań w przemyśle na np. elementy aktywne aktuatorów czy napędów liniowych) grupą materiałów inteligentnych.

Istotnym elementem, który determinuje zakres i wartości temperatur przemiany martenzytycznej i magnetycznej, wartości namagnesowania i wielkości odzysku kształtu, a zatem ich właściwości użytkowe jest skład chemiczny, a szczególnie zawartość indu i kobaltu w tych stopach.

Na podstawie danych literaturowych można zauważyć, że w stopach wraz ze wzrostem zawartości indu temperatury przemiany martenzytycznej przesuwają się w stronę niższych wartości. W wielu pracach naukowych przedstawiono wyniki na podstawie których można stwierdzić, że nawet niewielka zmiana stężenia kobaltu ($\sim 0.2\%$ at.) powoduje bardzo duże zmiany wartości temperatury Curie (rzędu nawet 30 K). W publikacji [38] wykazano również, że dodatek kobaltu korzystnie wpływa na tworzenie się dyspersyjnych wydzieleni fazy γ w stopach Ni-Co-Mn-In. Obecność uplastyczniających wydzieleni fazy γ wpływa na uzyskanie niemalże sześciokrotnie wyższych wartości naprężenia R_m oraz czterokrotnie wyższych wartości całkowitego odkształcenia, jak również uzyskanie znacznie lepszych właściwości plastycznych. Ponadto, cząstki tej fazy powodują przesunięcie temperatur przemiany martenzytycznej w stronę niższych wartości.

FSMA typu Ni-Co-Mn-In podlegają termosprężystej przemianie martenzytycznej z fazy o wysokiej symetrii (fazy macierzystej, najczęściej struktury typu $L2_1$ lub $B2$) do fazy o niższej symetrii (martenzytu). Na podstawie danych literaturowych w stopach Ni-Co-Mn-In najczęściej obserwuje się występowanie modulowanych struktur martenzytycznych 10M oraz 14M, które korzystnie wpływają na osiągnięcie wysokich wartości maksymalnych magnetycznego efektu pamięci kształtu (MEPK).

Z przeglądu literatury wynika również, że aby móc uzyskać końcowy materiał o określonej strukturze z wydzieleniami uplastyczniającej fazy γ , należy również wybrać odpowiednią metodę wytwarzania stopu. W następnym rozdziale przedstawiono zatem krótką charakterystykę podstawowych technologii wytwarzania FSMA.

IV.5. METODY WYTWARZANIA STOPÓW WYKAZUJĄCYCH EFEKT PAMIĘCI KSZTAŁTU

Stopy z pamięcią kształtu są zazwyczaj otrzymywane czterema podstawowymi metodami, to znaczy: poprzez konwencjonalne odlewanie, metodą hodowli monokryształów, poprzez metody szybkiego chłodzenia z cieczy oraz metalurgię proszków. Materiały z pamięcią kształtu są niezwykle „czułe” na nawet najmniejsze zmiany temperatury, dlatego też wybór odpowiedniej metody wytwarzania stopów jest niezwykle ważnym aspektem, który determinuje ich właściwości użytkowe, strukturę, wartości temperatur przemiany martenzytycznej i magnetycznej [7, 83].

Odlewanie konwencjonalne jest najtańszą technologią otrzymywania FSMA. Stopy te w stanie po odlaniu wykazują niezadawalające właściwości mechaniczne, przykładowo niską plastyczność, co może stanowić problem podczas ich dalszej obróbki, uzyskania pożądanego kształtu i wymiarów. Dlatego też, po procesie odlewania stosuje się różne obróbki cieplno-mechaniczne, w celu poprawy właściwości użytkowych oraz struktury stopów. Zastosowanie kombinacji przeróbki plastycznej na gorąco, wyżarzania i przesycania w odpowiednich temperaturach pozwala na uzyskanie relatywnie taniego materiału o dobrych właściwościach mechanicznych, sprężystych, plastycznych oraz o pożądanej strukturze martenzytu modulowanego, który korzystnie wpływa na uzyskanie dużych wartości MPEK w tych stopach [90 - 91, 93 - 96].

Dotychczas, monokrystaliczne stopy Ni-Mn-Ga wytwarzane były przy użyciu metody Bridgmana - Stockbargera i charakteryzowały się największą uzyskaną maksymalną wartością magnetycznego efektu pamięci kształtu równą około 10% [17 - 18]. Jednakże, ze względu na duży koszt hodowli monokryształów tą metodą, jak również trudności podczas obróbki monokryształów, wiele ośrodków naukowo-badawczych skupiło się na otrzymywaniu oraz badaniu struktury i właściwości polikrystalicznych, stopów wykazujących efekt pamięci kształtu [7, 84 - 87].

Metody szybkiego chłodzenia z cieczy to procesy, dzięki którym uzyskuje się produkt o wymiarach i kształcie zbliżonym do wyrobu finalnego. Główną zaletą tych metod jest ograniczenie liczby procesów technologicznych, a co za tym idzie, obniżenie kosztów produkcji, jak również możliwość uzyskania właściwości, których osiągnięcie nie było możliwe przy użyciu konwencjonalnych metod. Przykładowo, metody szybkiego chłodzenia z cieczy pozwalają na uzyskanie materiału o małym ziarnie,

co związane jest z obniżeniem kruchości i obniżeniem zakresu temperaturowego przemiany martenzytycznej. W zależności od składu chemicznego stopów otrzymywane taśmy mogą posiadać strukturę w pełni lub częściowo amorficzną, co korzystnie wpływa na polepszenie plastyczności [8]. Podstawową wadą metod szybkiego chłodzenia z cieczy jest uzyskiwanie bardzo małych produktów - w zależności od parametrów technologicznych urządzenia, można uzyskać taśmy o grubości 20-120 μm i szerokości od kilkudziesięciu do kilkuset milimetrów [88 - 89], co zdecydowanie ogranicza ich zastosowanie.

Kolejną metodą wytwarzania FSMA jest metalurgia proszków. Ta metoda wytwarzania stopów z ich proszków bez przechodzenia w stan ciekły. Obecnie jest bardzo duże zainteresowanie tą techniką na skalę przemysłową, szczególnie dlatego, że daje ona możliwość uzyskiwania wyrobów o skomplikowanych kształtach, przy równoczesnym obniżeniu kosztów produkcji. Technologia ta umożliwia uzyskiwanie jednorodnej struktury wolnej od niemetalicznych wtrąceń i defektów, dlatego produkty metalurgii proszków charakteryzują się dobrymi właściwościami mechanicznymi i odpornością na zużycie. Ponadto, stosując metalurgię proszków możliwe jest precyzyjne kontrolowanie składu chemicznego i modyfikacji stopów poprzez wprowadzanie cząstek drugiej fazy. W literaturze dostępne wyniki badań struktury i właściwości stopów otrzymywanych metodą metalurgii proszków dotyczą stopów Ni-Ti. Brak jest natomiast informacji dotyczących FSMA z układu Ni-Mn-X (gdzie: $X = \text{In}, \text{In} + \text{Co}$) [7 - 8, 91].

Dobór metody wytwarzania stopów Ni-Co-Mn-In przeprowadzono kierując się przede wszystkim ich późniejszym potencjalnym zastosowaniem. Ponieważ stopy Ni-Co-Mn-In docelowo mogą zostać zastosowane do utworzenia aktuatora dla przemysłu maszynowego, niezbędnym jest uzyskanie materiału o relatywnie dużych wymiarach (nawet kilkunastu milimetrów), wykazującego przemianę martenzytyczną bliską temperaturze pracy tego elementu oraz temperaturze przemiany magnetycznej o wartości powyżej temperatury pokojowej, łatwo odkształcalnego plastycznie oraz z wydzieleniami fazy γ . Ponadto, aby w przyszłości można było produkować takie aktulatory seryjnie, zastosowana technologia powinna być tania, szybka i jak najmniej złożona. Na podstawie przeglądu metod wytwarzania stopów z pamięcią kształtu zdecydowano się w niniejszej pracy otrzymywać stopy metodą konwencjonalnego odlewania w indukcyjnym piecu próżniowym z użyciem pierwiastków o czystości nie mniejszej niż 99.99% dla Ni, Co i In oraz 99.9% dla Mn.

IV. TEZA, CEL I ZADANIA PRACY

Na podstawie przeglądu literatury można stwierdzić, że ferromagnetyczne stopy z pamięcią kształtu są obiecującą, pod względem potencjalnych zastosowań, grupą materiałów inteligentnych. Pomimo relatywnie dobrych właściwości (krótkiej stałej czasowej zadziałania, wysokiej wytrzymałości na ściskanie, dużego odkształcenia, wysokiej wartości MEPK) monokrystalicznego stopu Ni-Mn-Ga poszukuje się alternatywnego materiału, którego koszty wytworzenia będą niższe przy zachowaniu lub polepszeniu właściwości użytkowych.

Stwierdzono, że istnieje potencjalna możliwość, że takim „zamiennikiem” mogą być stopy typu Ni-Co-Mn-In. W tych stopach istnieje możliwość kontrolowania zakresu przemiany martenzytycznej i magnetycznej poprzez zmianę składu chemicznego, a dokładniej zawartości niklu i kobaltu. W wyniku zastosowania odpowiedniej technologii wytwarzania oraz obróbki cieplnej w stopach Ni-Co-Mn-In istnieje możliwość uzyskania i kontrolowania ilości dyspersyjnych wydzieleni fazy γ , które polepszają właściwości plastyczne tych stopów. Występowanie pięcio- i siedmiowarstwowych, modulowanych struktur martenzytycznych daje możliwość podwyższenia wartości maksymalnych magnetycznego efektu pamięci kształtu MEPK w polikrystalicznych stopach typu Ni-Co-Mn-In do wartości rzędu 4%, co stwarza możliwość ich potencjalnego zastosowania na aktulatory magneto-mechaniczne w przemyśle maszynowym.

Na tej podstawie można przyjąć, że celowym jest prowadzenie dalszych badań na polikrystalicznych, ferromagnetycznych stopach Ni-Co-Mn-In wykazujących efekt pamięć kształtu ze szczególnym uwzględnieniem wpływu dyspersyjnych wydzieleni fazy γ na strukturę, przemianę martenzytyczną i magnetyczną oraz podwyższenie właściwości mechanicznych tych stopów, efektu pamięci kształtu i plastyczności.

Na podstawie przeglądu literatury oraz własnych badań wstępnych sformułowano następującą tezę:

**Obecność wydzieleni fazy γ w ferromagnetycznych stopach
z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In pozwala kontrolować właściwości
funkcjonalne oraz wpływa korzystnie na właściwości
mechaniczne stopu.**

Zatem celem pracy jest:

Określenie wpływu wydzieleni fazy γ na strukturę, temperatury przemiany martenzytycznej i magnetycznej oraz właściwości mechaniczne ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In w zależności od składu chemicznego i parametrów obróbki cieplnej.

Aby możliwe było zrealizowanie założonego celu pracy, należało wykonać następujące zadania badawcze:

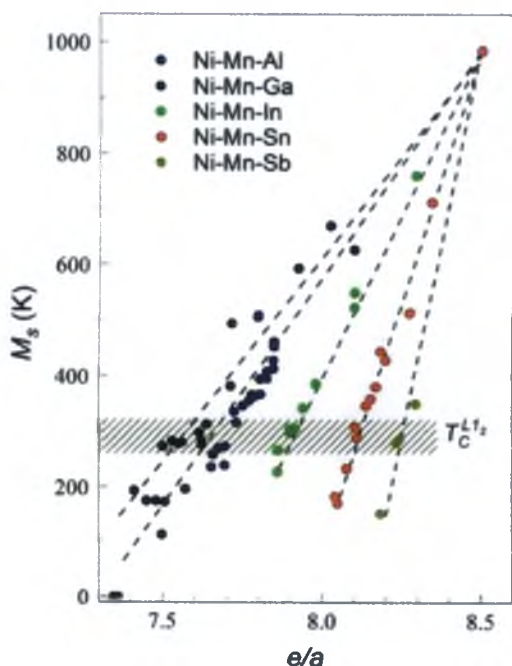
- 1. Dobór składów chemicznych ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu Ni-Co-Mn-In, które zapewnią uzyskanie struktury o różnej zawartości wydzieleni fazy γ .**
- 2. Określenie wpływu obróbki cieplnej na strukturę stopów.**
- 3. Określenie wpływu składu chemicznego i fazowego na temperatury przemiany martenzytycznej i magnetycznej stopów.**
- 4. Określenie wpływu wydzieleni fazy γ na plastyczność stopów.**

V. CHARAKTERYSTYKA MATERIAŁU BADAŃ

Składy chemiczne stopów Ni-Co-Mn-In oraz technologię ich wytwarzania dobrano tak, aby:

- 1) Przemiana martenzytyczna zachodziła w pobliżu temperatury pokojowej;
- 2) Przemiana magnetyczna zachodziła w temperaturze około 340 K.

Przy doborze składów chemicznych kierowano się kryterium stężenia elektronowego e/a , według którego liczba elektronów walencyjnych przypadających na komórkę elementarną jest ściśle związana z liniową zależnością z temperaturami przemiany martenzytycznej i magnetycznej (rys. 19). Stężenie elektronowe e/a obliczono biorąc pod uwagę sumę elektronów walencyjnych z orbit 3d i 4s dla niklu, kobaltu i manganu ($Ni = 10$, $Co = 9$, $Mn = 7$) oraz z orbit 5s i 5p dla indu ($In = 3$).



Rys. 19. Zależność temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s w funkcji stężenia elektronowego e/a dla różnych stopów na bazie Ni-Mn [8].

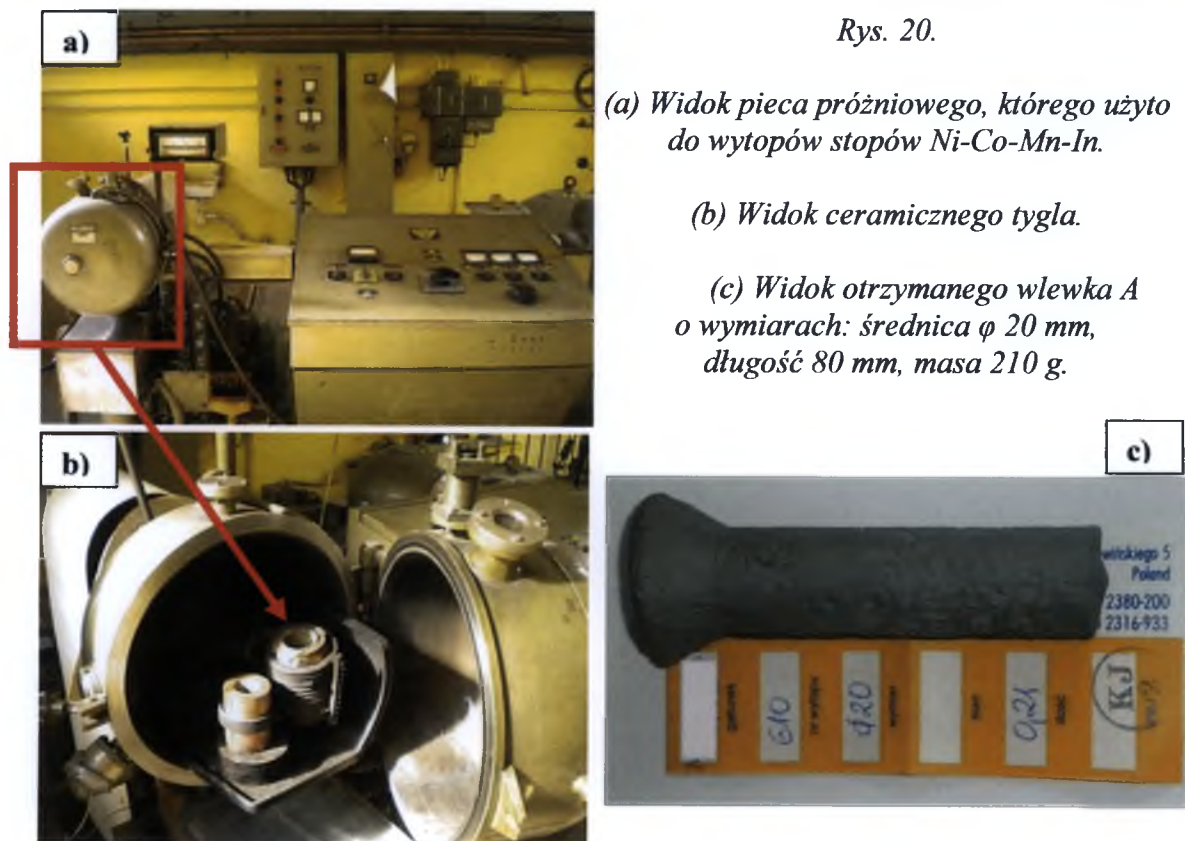
Wszystkie stopy otrzymano metodą konwencjonalnego odlewania w piecu próżniowym (rys. 20 a) z metali o czystości: Ni - 99.99%, Mn - 99.9%, Co - 99.99%, In - 99.999%, w tyglu ceramicznym (rys. 20 b). Wytopy prowadzono w piecu w atmosferze ochronnej argonu w temperaturze 1573 - 1620 K, którą monitorowano przy pomocy termopary firmy Heraeus. Stopy wykonano w Instytucie Metali Nieżelaznych w Gliwicach. W ten sposób uzyskano cztery wlewki cylindryczne, każdy o średnicy $\varphi = 20$ mm i masie około 200 g (rys. 20 c). Charakterystykę badanych

stopów przedstawiono w tabeli 3. Stopy uszeregowano wraz ze wzrastającym stosunkiem e/a.

Tabela 3. Składy chemiczne oraz stężenie elektronowe stopów.

Oznaczenie	Ni [% at.]	Co [% at.]	Mn [% at.]	In [% at.]	e/a
A	45.6(3)	4.8(1)	36.3(3)	13.3(2)	7.93
B	45.7(2)	4.9(1)	36.3(2)	13.1(2)	7.95
C	46.0(4)	5.1(2)	36.0(3)	12.9(2)	7.97
D	48.4(1)	5.2(1)	34.5(4)	11.9(4)	8.08

Rys. 20.

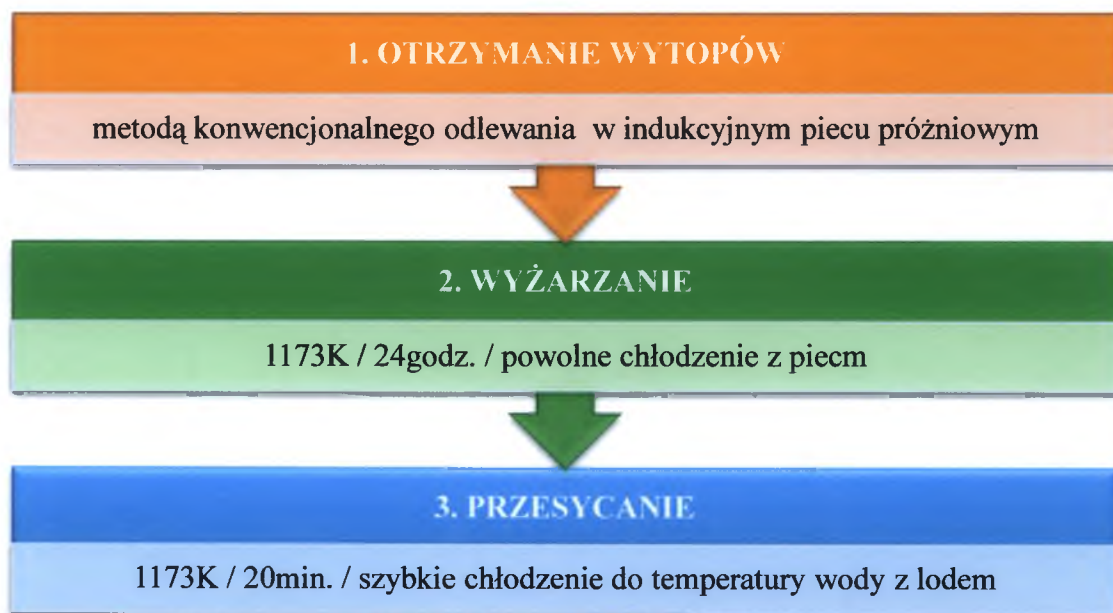


Jednym z głównych zadań niniejszej pracy było określenie wpływu obróbki cieplnej na strukturę i właściwości stopów Ni-Co-Mn-In. Przyjmując, że faza γ tworzy się w typowych procesach wydzieleniowych można sądzić, że poprzez dobór

odpowiednich parametrów obróbki cieplnej można regulować wydzielanie się cząstek tej fazy, która powinna wpływać na strukturę i właściwości stopów.

Zastosowana w pracy obróbka cieplna stopów po odlaniu polegała na wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godziny z zastosowaniem powolnego chłodzenia wraz z piecem. Tak wyżarzone stopy pocięto na płytki o wymiarach 20 mm x 20 mm x 5 mm, a następnie poddano przesycaniu z następujących temperatur: 1123K, 1173K, 1223K oraz 1273K i chłodzono wodą z lodem. Stwierdzono, że wszystkie próbki stopów przesycanych w zakresie temperatur 1123 K - 1273 K mają podobny skład fazowy oraz wartości temperatur przemiany martenzytycznej i magnetycznej jak stopy przesycane z temperatury 1173 K. Postanowiono zatem w niniejszej pracy przedstawić i omówić wyniki badań otrzymane tylko dla stopów poddanych przesycaniu z temperatury 1173 K.

Próbki poddawane obróbce cieplnej (wg schematu jak na rys. 21) zostały umieszczone w kwarcowych kapsułach, które po przepłukaniu argonem o czystości 6 N i odpompowaniu, zasklepiiono. Obróbkę cieplną przeprowadzono przy użyciu pieca rurowego pionowego firmy LENTON typu LTF z programatorem.



Rys. 21. Schemat przeprowadzonej obróbki cieplnej.

VI. METODYKA BADAŃ

Zastosowano następujące metody badawcze:

- Rentgenowską analizę strukturalną,
- Mikroskopię elektronową,
- Badania kalorymetryczne,
- Badania magnetyczne,
- Badania właściwości mechanicznych.

VII.1. BADANIA STRUKTURALNE STOPÓW

VII.1.1. RENTGENOWSKA ANALIZA FAZOWA

Rentgenowską analizę fazową przeprowadzono przy użyciu dyfraktometru firmy Philips model X'Pert PRO typ PW 3040/60. Zastosowano lampę o anodzie miedzianej ($\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54178 \text{ \AA}$) z monochromatorem grafitowym, zasilanej prądem o natężeniu 30 mA przy napięciu 40 kV. Rejestracji danych dokonano przy użyciu metody „step - scanning” z krokiem $0.04^\circ 2\theta$ i czasem zliczania 30 sekund na krok pomiarowy w zakresie od 20° do $140^\circ 2\theta$. Otrzymane dyfraktogramy analizowano przy użyciu programu X'Pert HighScore Plus będącego na wyposażeniu dyfraktometru Philips X'Pert PRO.

VII.1.2. TRANSMISYJNA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA

Transmisyjną mikroskopię elektronową zastosowano w celu określenia struktury faz oraz składu chemicznego stopów. Badania prowadzono z wykorzystaniem wysokorozdzielczego mikroskopu elektronowego firmy JEOL typ JEM 3010 pracującego przy napięciu przyspieszającym 300 kV. Wszystkie obrazy rejestrowano cyfrową kamerą CCD firmy Gatan i analizowano za pomocą programu DigitalMicrograph 2.5 oraz ELDYF 2.1.

Cienkie folie do badań mikroskopowych, po uprzednio przeprowadzonej obróbce mechanicznej, wykonywano metodą polerowania jonowego za pomocą polerki jonowej firmy Gatan model PIPS 691.

VII.1.3. SKANINGOWA MIKROSKOPIA ELEKTRONOWA

Określenie składu chemicznego stopów Ni-Co-Mn-In i występujących faz oraz morfologii powierzchni zrealizowano przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej stosując mikroskop firmy JEOL typ JSM 6480 wyposażony w detektor EDS.

Obserwacje morfologii powierzchni prowadzono przy pomocy detektora elektronów wtórnych (SEI) oraz odbitych (BEC) stosując napięcie przyspieszające do 20 keV.

Analizę składu chemicznego przeprowadzono przy użyciu metody dyspersji energii (EDS) i detektora firmy IXRF oraz oprogramowania EDS 2006. Zastosowano standardową metodę kalibracji.

VII.2. WYZNACZANIE TEMPERATUR PRZEMIANY MARTENZYTYCZNEJ I MAGNETYCZNEJ

Temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej oraz przemiany odwrotnej stopów wyznaczono metodą różnicowej analizy kalorymetrycznej (DSC) przy użyciu kalorymetru firmy Perkin Elmer typ DSC 7. Pomiary prowadzono w zakresie temperaturowym 123 K - 473 K. Zastosowana szybkość grzania i chłodzenia wynosiła 0.67 K/s.

Temperaturę Curie wyznaczono przy użyciu wagi magnetycznej z położenia punktu przegięcia krzywej namagnesowania w funkcji temperatury $M(T)$. Odpowiada to temperaturze najszybszego spadku namagnesowania w okolicy temperatury przejścia ferromagnetyk - paramagnetyk. Pomiary wykonywano w zakresie temperatur od 300 K do 450 K w polu magnetycznym o wartości 0.5 T w atmosferze ochronnej helu.

Badania właściwości magnetycznych (m. in. efektu magnetokalorycznego) zostały przeprowadzone przy użyciu magnetometru VSM - PPMS model 6000 firmy Quantum Design. Aparatura umożliwia pomiary przy częstotliwościach drgań próbki do 40 Hz w stałym polu magnetycznym do 7 T. Pomiary momentu magnetycznego

zostały przeprowadzone w funkcji temperatury z prędkościami grzania w zakresie 0.03 - 0.08 K/s w stałym polu, jak również w funkcji pola w stałej temperaturze.

VII.3. BADANIA WŁAŚCIWOŚCI MECHANICZNYCH STOPÓW

Właściwości mechaniczne określono na podstawie badań jednoosiowego ściskania przeprowadzonych na maszynie wytrzymałościowej firmy INSTRON. Wszystkie próbki ściskano z prędkościami 0.05 - 0.1 mm/min. Wyznaczono wytrzymałość na ściskanie, umowną granicę plastyczności przy ściskaniu oraz całkowite skrócenie względne.

Metodę nanoindentacji zastosowano w celu zbadania reakcji sprężysto-plastycznej materiału poddanego naciskowi wgłębnika, którego kształt ostrza można aproksymować powierzchnią kuli o promieniu rzędu kilkuset, lub nawet kilkudziesięciu nanometrów. Najczęściej, wyniki indentacji przedstawiane są w postaci krzywych $P(h)$ opisujących zależność pomiędzy obciążeniem P i głębokością h penetracji indentera. Na tej podstawie wyznaczane są zredukowany moduł Younga E_r i twardość H [97].

Wszystkie pomiary twardości i modułu Younga przeprowadzono w temperaturze 293 K przy użyciu indentera Triboindenter TI - 950 firmy Hysitron. Do badań wykorzystano diamentowy wgłębnik o kształcie piramidy Berkovicha [98].

Każda z nanoindentacji składała się z: liniowego obciążenia, 10-cio sekundowego wytrzymania dla maksymalnego obciążenia P_{max} ($P_{max} = 2\mu\text{N}$) oraz odciążenia.

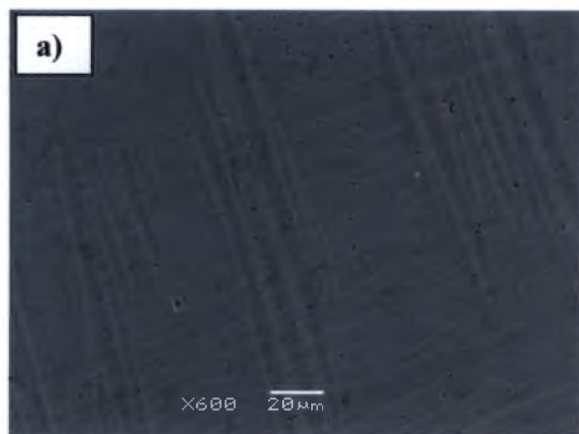
VII. WYNIKI BADAŃ

VIII.1. CHARAKTERYSTYKA STOPÓW Z UKŁADU Ni-Co-Mn-In W STANIE WYJŚCIOWYM

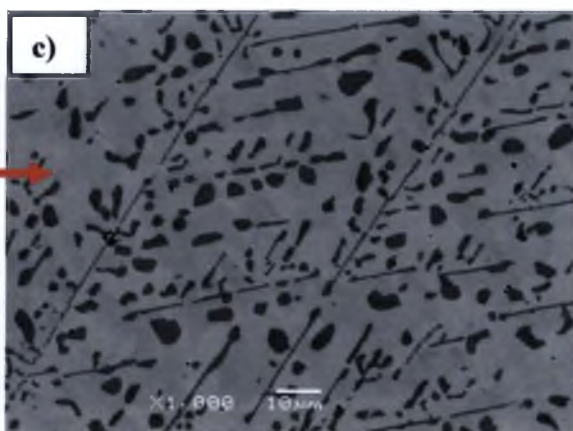
VIII.1.1. MIKROSTRUKTURA I SKŁAD CHEMICZNY

Mikrostruktura stopów w stanie wyjściowym (po odlaniu) jest typową strukturą odlewniczą w postaci ziaren kolumnowych ułożonych prostopadle do brzegów wlewnicy oraz równoosiowych w centralnej części próbki. Badane stopy charakteryzowały się dwoma następującymi typami mikrostruktur:

- 1) Stopy jednofazowe w stanie fazy martenzytycznej - stopy A, B i C (rys. 22 a);
- 2) Stop dwufazowy w stanie fazy macierzystej z wydzieleniami fazy γ - oznaczany jako D (rys. 22 b - c).



Rys. 22. Obrazy mikrostruktur badanych stopów uzyskane przy pomocy skaningowego mikroskopu elektronowego:
(a) stop A,
(b) i (c) stop dwufazowy D przy różnym powiększeniu, odpowiednio pow.
(b) 100 x oraz (c) 1000 x.



Badania składu chemicznego stopu D wykazały, że obecne wydzielenia fazy γ są bogate w nikiel i kobalt oraz bardzo ubogie w ind (rys. 23), podczas gdy zawartość w nich manganu nie różni się zasadniczo od wartości otrzymanych dla osnowy (tabela 4).

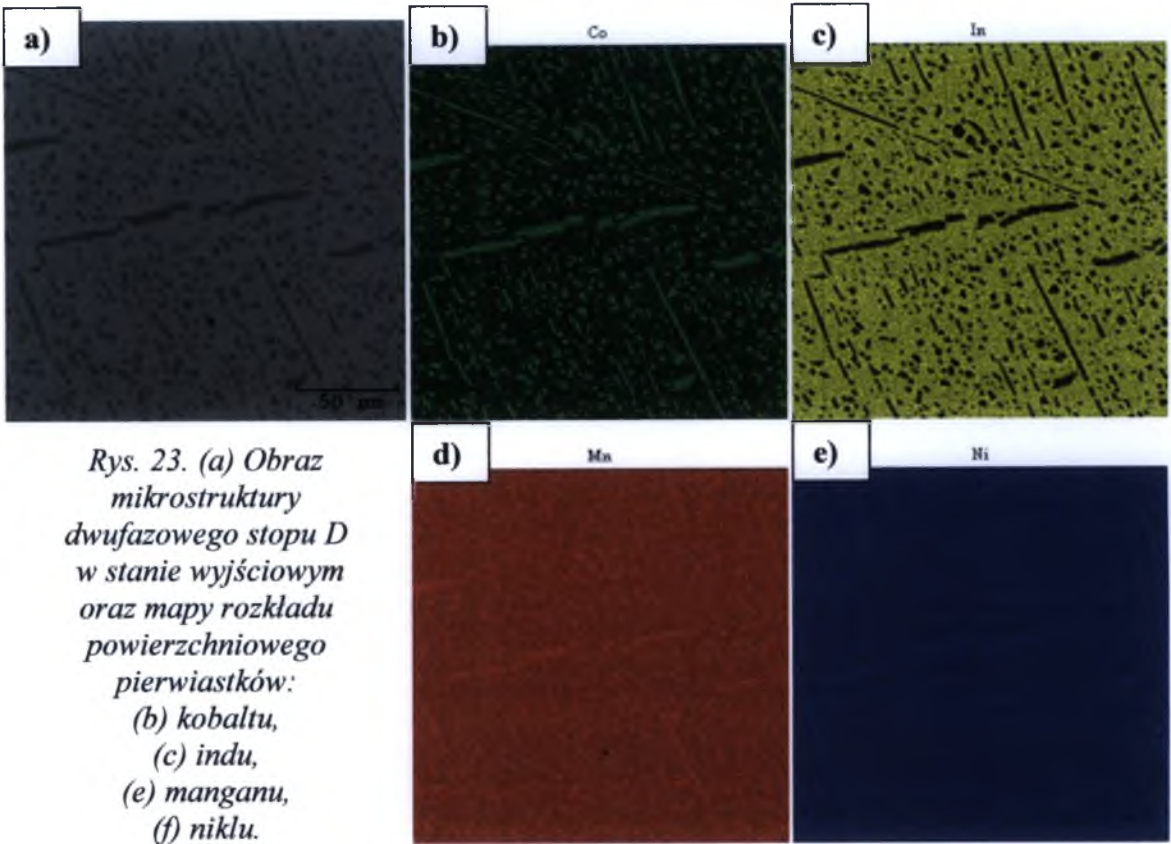
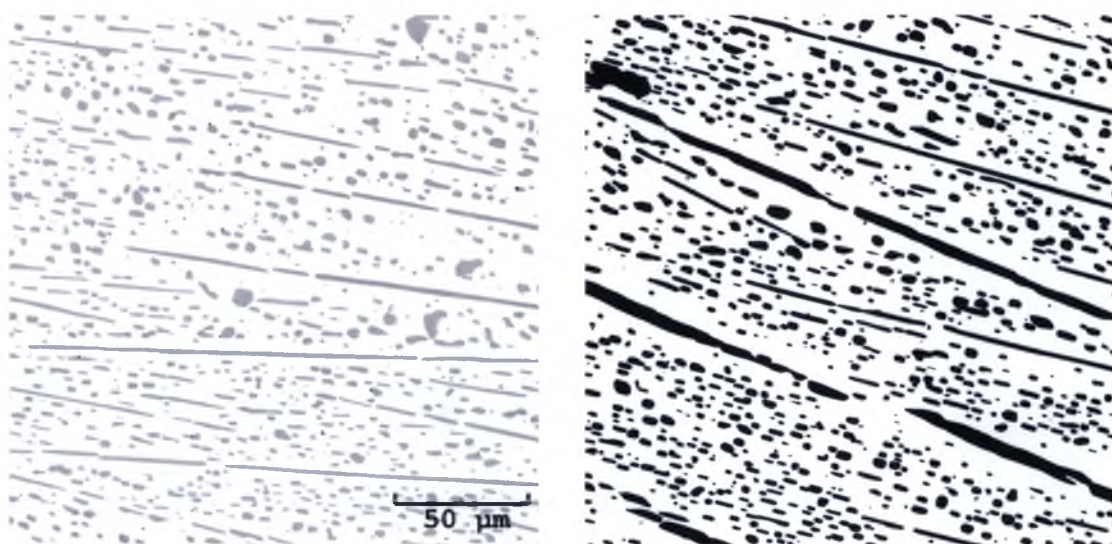


Tabela 4. Skład chemiczny osnowy i wydzieleni fazy γ w stopie D w stanie wyjściowym.

Osnowa [%at.]					Faza γ [%at.]				
Ni	Co	Mn	In	e/a	Ni	Co	Mn	In	e/a
47.6(3)	3.3(1)	34.6(6)	14.5(4)	7.91	51.7(6)	12.6(2)	34.9(1)	0.8(1)	8.77

Nie stwierdzono znaczących różnic w składzie chemicznym fazy γ pomiędzy poszczególnymi jej wydzieleniami, niezależnie od ich morfologii, miejsca występowania czy rozmiaru. Wszystkie stopy charakteryzowały się dużą jednorodnością składu chemicznego na całym przekroju próbek.

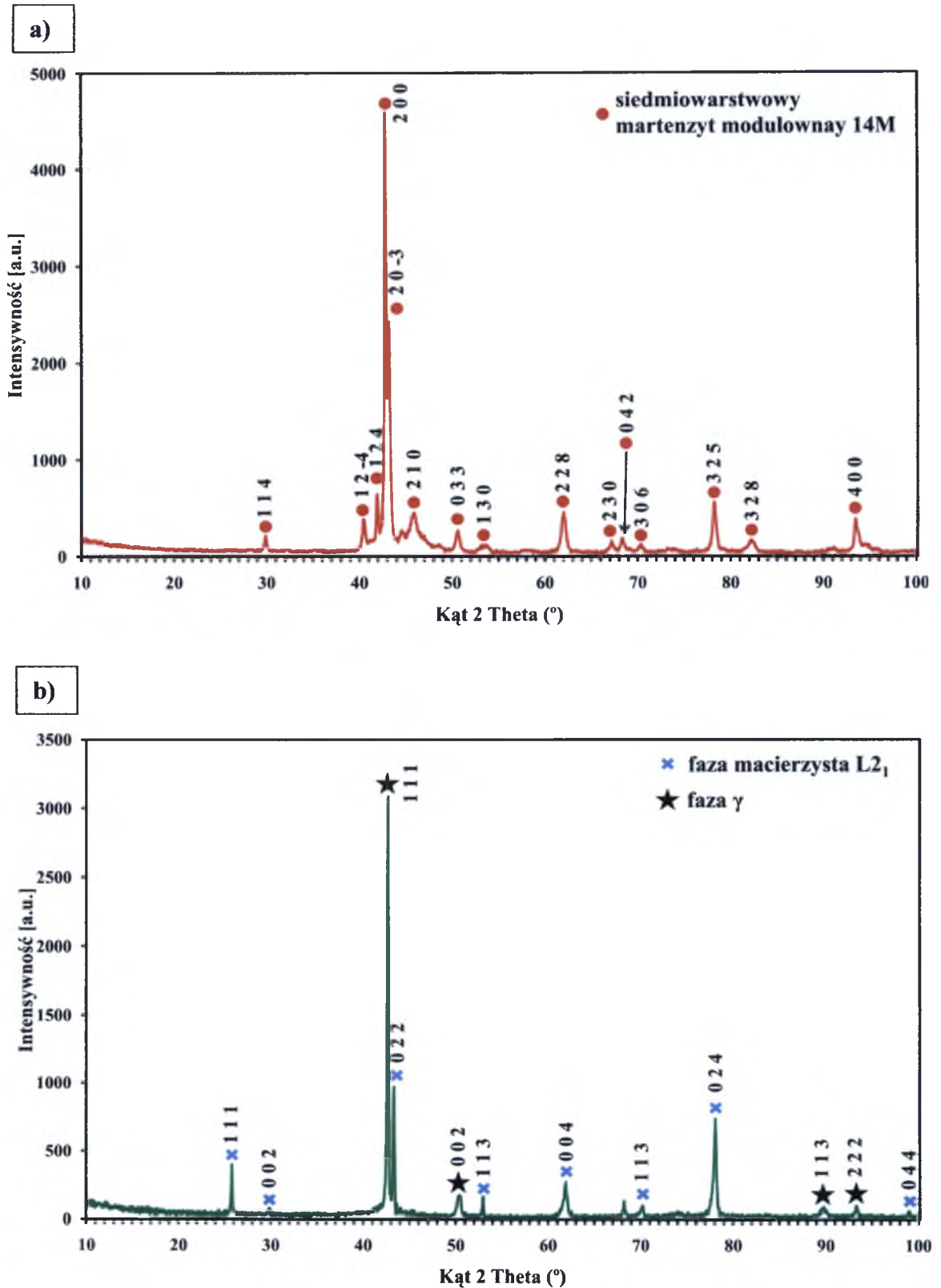
W celu oszacowania udziału fazy γ w stopie D w stanie wyjściowym wykorzystano skaningowy mikroskop elektronowy z detektorem składu chemicznego EDS oraz oprogramowania EDS2006 Particle Analysis i ImageJ. Analizę ilościową przeprowadzono na uprzednio przygotowanych zgładach w taki sposób, aby można było jednoznacznie rozróżnić fazę macierzystą od cząstek fazy γ (rys. 24). Następnie, przy użyciu programu komputerowego ImageJ, przeprowadzono procedurę przeliczania udziału powierzchniowego fazy γ w stosunku do całkowitej powierzchni obserwacji oraz określono niepewność pomiarową tych obliczeń. Dla badanego stopu D udział wydzielen fazy γ wynosił 17.8(1.1)%.



Rys. 24. Przykładowe obrazy mikrostruktury stopu D przygotowane do oszacowania zawartości fazy γ w osnowie.

VIII.1.2. ANALIZA FAZ WYSTĘPUJĄCYCH W BADANYCH STOPACH

Rentgenowska analiza fazowa wykazała, że w stopach A, B oraz C faza martenzytyczna jest modulowanym martenzytem siedmiowarstwowym, oznaczanym jako 14M, grupa przestrzenna P2/m. W dwufazowym stopie D występującą fazę macierzystą określono jako $L2_1$ (grupa przestrzenna $Fm\bar{3}m$) oraz fazę γ o strukturze A1, grupa przestrzenna $Fm\bar{3}m$, (rys. 25). W celu udokładnienia parametrów komórek elementarnych (a , b , c , α , β , γ) zidentyfikowanych faz przeprowadzono analizę Rietvelda, wykorzystując program komputerowy PANalytical X'Pert HighScore Plus. Otrzymane wartości parametrów komórek elementarnych stopów zestawiono w tabeli 5.



Rys. 25. Przykładowe dyfraktogramy rentgenowskie stopów w stanie wyjściowym:
 (a) stop A w stanie fazy martenzytycznej,
 (b) stop D w stanie fazy macierzystej z wydzieleniami fazy γ .

Tabela 5. Wyznaczone parametry komórek elementarnych faz stopów po odlaniu.

Stop	Faza macierzysta		Faza γ		Faza martenzytyczna		
	Grupa przestrzenna	a [Å]	Grupa przestrzenna	a [Å]	Grupa przestrzenna	a [Å] b [Å] c [Å]	β [°]
A	---	---	---	---	P2/m	4.24(7) 5.52(4) 29.48(7)	93
B	---	---	---	---	P2/m	4.22(5) 5.50(1) 29.45(3)	93
C	---	---	---	---	P2/m	4.27(3) 5.53(3) 29.49(1)	93
D	Fm $\bar{3}$ m	12.02(6)	Fm $\bar{3}$ m	3.64(3)	---	---	---

VIII.1.3. ANALIZA STRUKTURY STOPÓW METODĄ TRANSMISYJNEJ MIKROSKOPII ELEKTRONOWEJ

Równolegle z prowadzoną rentgenowską analizą fazową prowadzono badania w mikro- i nano- obszarach przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej. Szczególną uwagę poświęcono analizie struktury faz: martenzytycznej, macierzystej oraz γ .

Stopy jednofazowe A, B oraz C będące w temperaturze otoczenia w stanie fazy martenzytycznej, charakteryzowały się bardzo dużą gęstością bliźniaków (rys. 26 a). Na podstawie uzyskanego elektronogramu (rys. 26 b) i widocznych refleksów satelitarnych strukturę fazy martenzytycznej w tym stopie jednoznacznie zidentyfikowano jako modulowany, siedmiowarstwowy martenzyt 14M, co jest zgodne z wynikami rentgenowskiej analizy fazowej.

Wielowarstwowa modulowana struktura martenzytu widoczna jest na wysokorozdzielczym obrazie bliźniaków oraz odpowiadającym mu obrazie FFT wykonanym w kierunku osi pasa $[010]$ (rys. 26 c - d). Granica pomiędzy dwoma sąsiadującymi płytkami martenzytu (rys. 27 a) ma charakter zygzakowaty, a wyznaczony kąt pomiędzy tymi płytkami wynosi 85° . Dla takiego układu płytek martenzytu przeprowadzono symulację komputerową elektronogramu, którego schemat przedstawiono na rys. 27 c. Jak widać na rys. 27 b i 27 c, elektronogram symulowany jest zgodny z elektronogramem eksperymentalnym. Identyfikację elektronogramów przeprowadzono przy założeniu, że w układzie (rys. 26 a) istnieją następujące relacje krystalograficzne:

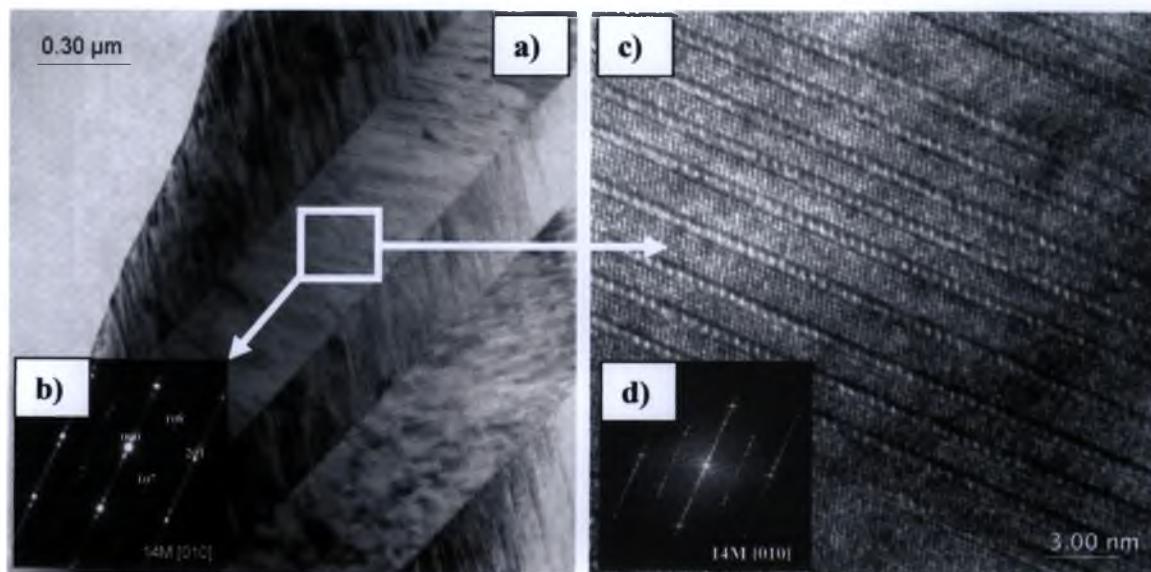
kierunki równoległe

$$[010]_{V1} \parallel [\bar{0}\bar{1}0]_{V2}$$

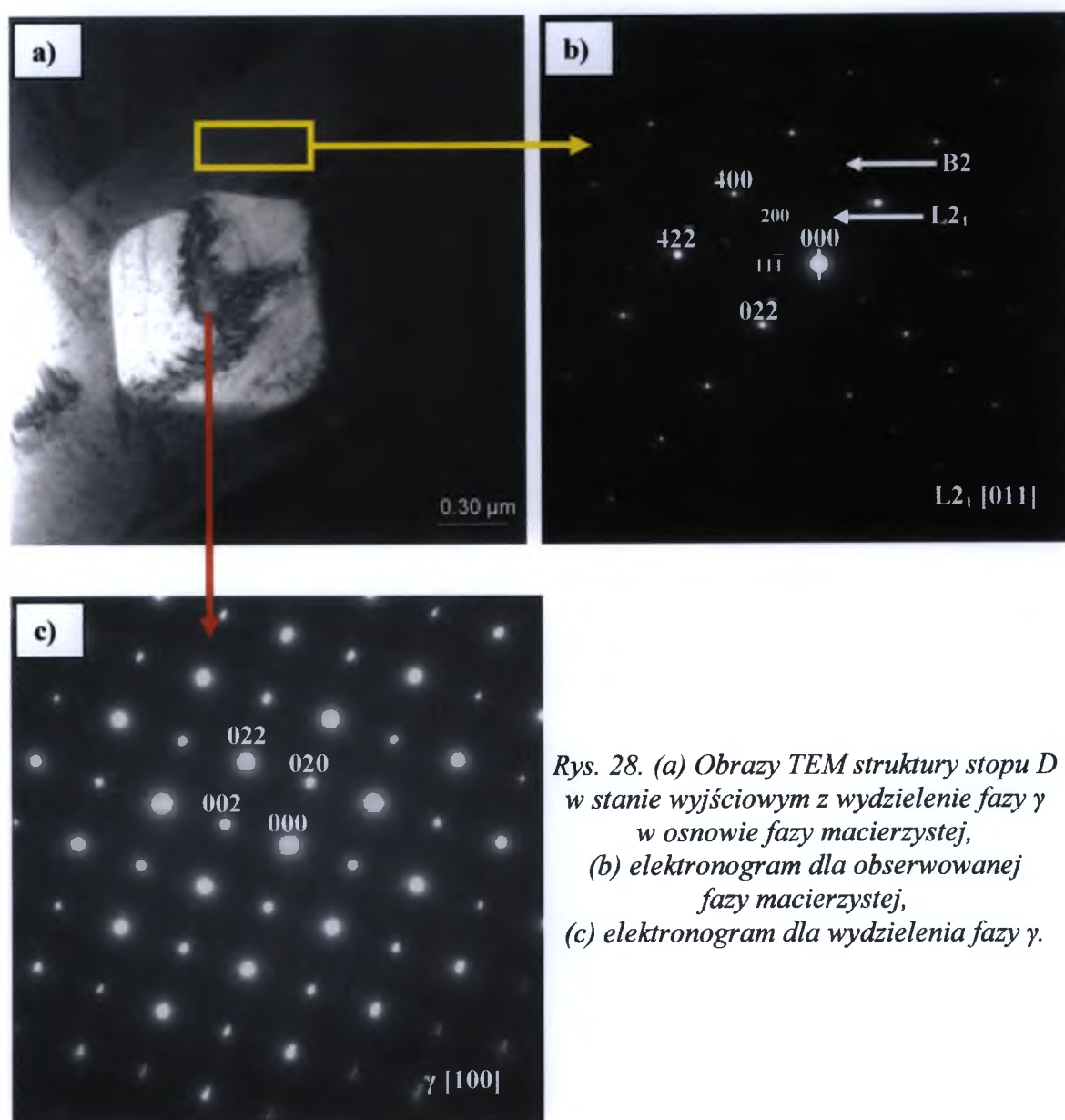
oraz

płaszczyzny równoległe

$$(200)_{V1} \parallel (0014)_{V2}$$



Rys. 26. Obrazy mikroskopowe struktury stopu A:
(a) obraz w polu jasnym płytek martenzytu 14M,
(b) wraz z elektronogramem wykonanym z zaznaczonego obszaru,
(c) obraz wysokorozdzielczy bliźniaków wykonany w kierunku osi pasa $[010]$,
(d) wraz z odpowiadającym mu obrazem FFT.



Rys. 28. (a) Obrazy TEM struktury stopu D w stanie wyjściowym z wydzielenie fazy γ w osnowie fazy macierzystej, (b) elektronogram dla obserwowanej fazy macierzystej, (c) elektronogram dla wydzielenia fazy γ .

VIII.1.4. STĘŻENIE ELEKTRONOWE e/a I JEGO WPŁYW NA TEMPERATURY PRZEMIANY MARTENZYTYCZNEJ I MAGNETYCZNEJ W STOPACH W STANIE WYJŚCIOWYM

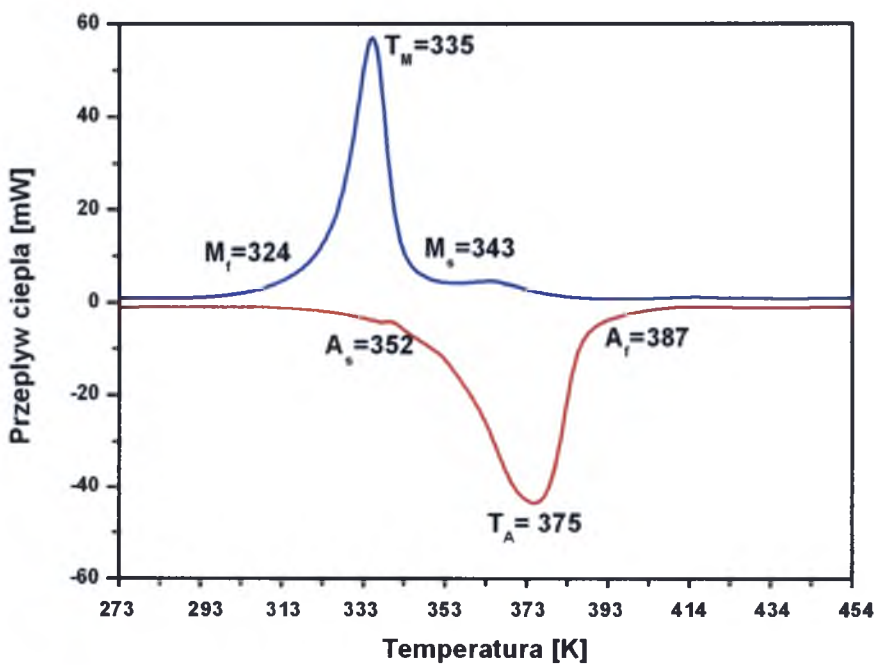
Do obliczenia stężenia elektronowego e/a dla stopów jednofazowych wykorzystano średni skład chemiczny stopów, zaś dla stopu dwufazowego D brano pod uwagę wyłącznie skład chemiczny fazy macierzystej, ponieważ przemiana martenzytyczna zachodzi jedynie w fazie macierzystej. Zawartość fazy γ determinuje temperatury przemiany martenzytycznej i magnetycznej według zasady im wyższy udział fazy γ w stopie, tym uzyskane wartości temperatur przemiany martenzytycznej

są niższe. Obliczone stężenie elektronowe e/a dla wszystkich badanych stopów w stanie wyjściowym zestawiono w tabeli 6.

Tabela 6. Stężenie elektronowe e/a osnowy stopów w stanie wyjściowym.

	Stopy jednofazowe			Stop dwufazowy
Oznaczenie stopów →	A	B	C	D
Stężenie elektronowe e/a osnowy →	7.93	7.95	7.97	7.91

Temperatury przemiany martenzytycznej wyznaczono metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). Dla wszystkich stopów jednofazowych (A, B oraz C) zaobserwowano jednostopniową, dobrze zdefiniowaną przemianę martenzytyczną (rys. 29), której temperatury zestawiono w tabeli 7. Dla dwufazowego stopu D zawierającego wydzielenia fazy γ nie zaobserwowano przemiany w zakresie temperatur 123 K - 473 K.



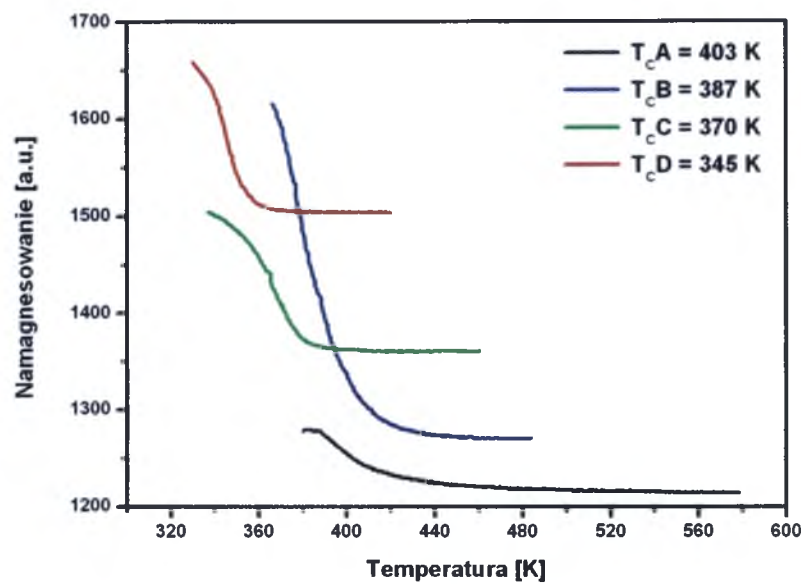
Rys. 29. Krzywe DSC uzyskane z prędkością 0.67 K/s dla jednofazowego stopu B w stanie wyjściowym.

Analizując krzywe namagnesowania uzyskane dla wszystkich stopów w stanie po odlaniu przy użyciu wagi magnetycznej, stwierdzono, że w stopach A, B oraz C uzyskane wartości temperatury Curie przesunęły się w stronę niższych wartości wraz

ze zwiększaniem się wartości stężenia elektronowego e/a . Dla dwufazowego stopu D wartość temperatury Curie była najniższa i wynosiła 345 K (rys. 30).

Tabela 7. Temperatury przemiany martenzytycznej stopów w stanie wyjściowym.

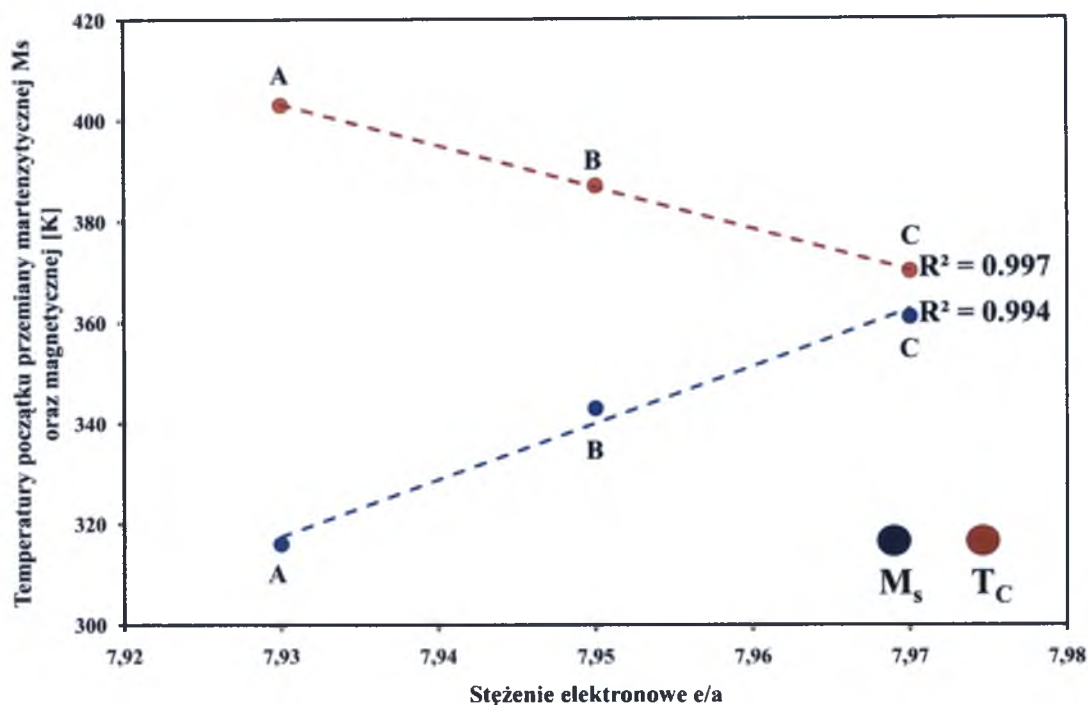
Stop	e/a	Temperatura [K]				Histereza przemiany [K]		
		M_s	M_f	A_s	A_f	T_M	T_A	$A_f - M_f$
C	7.97	364	338	368	401	353	392	63
B	7.95	343	324	352	387	335	375	63
A	7.93	316	303	322	331	310	326	28
D	7.91	Brak widocznej przemiany w zakresie temperatur 123 K - 473 K						



Rys. 30. Krzywe namagnesowania uzyskane dla wszystkich stopów w stanie wyjściowym w polu magnetycznym o wartości 0.5 T.

Otrzymane wartości temperatury Curie oraz temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s skorelowano z wartościami stężenia elektronowego e/a (rys. 31). Widoczne jest, że temperatury M_s dla badanych stopów przesuwają się w stronę niższych wartości wraz ze zmniejszeniem się wartości stężenia elektronowego e/a , co jest zgodne z danymi przedstawianymi w literaturze. Wartości temperatury Curie stopów maleją wraz ze zwiększaniem się wartości stężenia elektronowego e/a . Ponadto obserwuje się, że wartości temperatur M_s oraz T_C układają się na prostych z wysokimi współczynnikami korelacji $R^2 = 0.994$ oraz $R^2 = 0.997$, odpowiednio dla M_s oraz T_C .

Widoczne odchylenia od liniowego charakteru zmian mogą być związane z niedokładnością analizy chemicznej związanej z wybraną metodą pomiarową.



Rys. 31. Zależność temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s oraz magnetycznej T_C od stężenia elektronowego e/a osnowy dla stopów jednofazowych po odlaniu.

VIII.1.5. PODSUMOWANIE ANALIZY STOPÓW Ni-Co-Mn-IN W STANIE WYJŚCIOWYM

Reasumując:

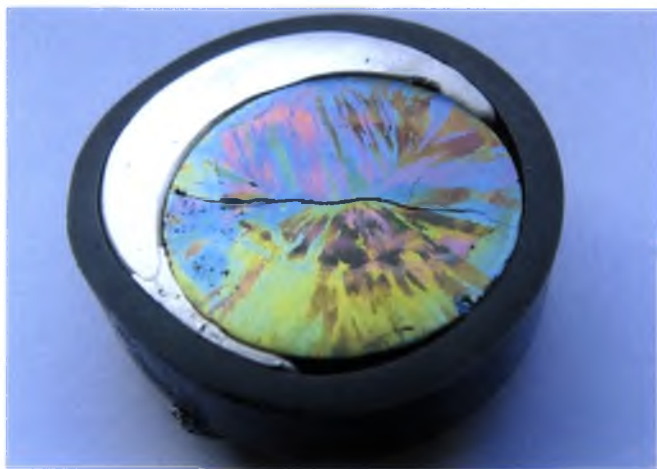
1. Stopy w stanie wyjściowym po odlaniu charakteryzują się dwoma rodzajami składu fazowego: stopy jednofazowe zawierające fazę martenzytyczną (A, B i C) oraz stop dwufazowy zawierający fazę macierzystą i fazę γ (D). Wydzielenia fazy γ są bogate w nikiel i kobalt oraz ubogie w ind. Stopy charakteryzują się dużą jednorodnością składu chemicznego i fazowego.
2. Na podstawie wyników badań XRD oraz TEM w stopach A, B oraz C zidentyfikowano martenzyt 14M, zaś w stopie D zidentyfikowano fazę $L2_1$. Struktura wydzieleni fazy γ obecnych w stopie D została określona jako A1.
3. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem stężenia elektronowego e/a temperatury przemiany martenzytycznej przesuwają się w stronę wyższych wartości.
4. Stopy wykazują właściwości ferromagnetyczne, a wartości temperatury Curie obniżają się wraz ze wzrostem wartości stężenia elektronowego e/a .

VIII.2. OBRÓBKA CIEPLNA

VIII.2.1. WPŁYW WYŻARZANIA STOPÓW NA STRUKTURĘ, TEMPERATURY PRZEMIANY MARTENZYTYCZNEJ I MAGNETYCZNEJ

Głównym zadaniem tego etapu pracy było określenie wpływu wyżarzania w temperaturze 1173 K przez 24 godz. z powolnym chłodzeniem z piecem na: skład chemiczny, mikrostrukturę, skład fazowy, temperatury przemiany martenzytycznej i magnetycznej badanych stopów.

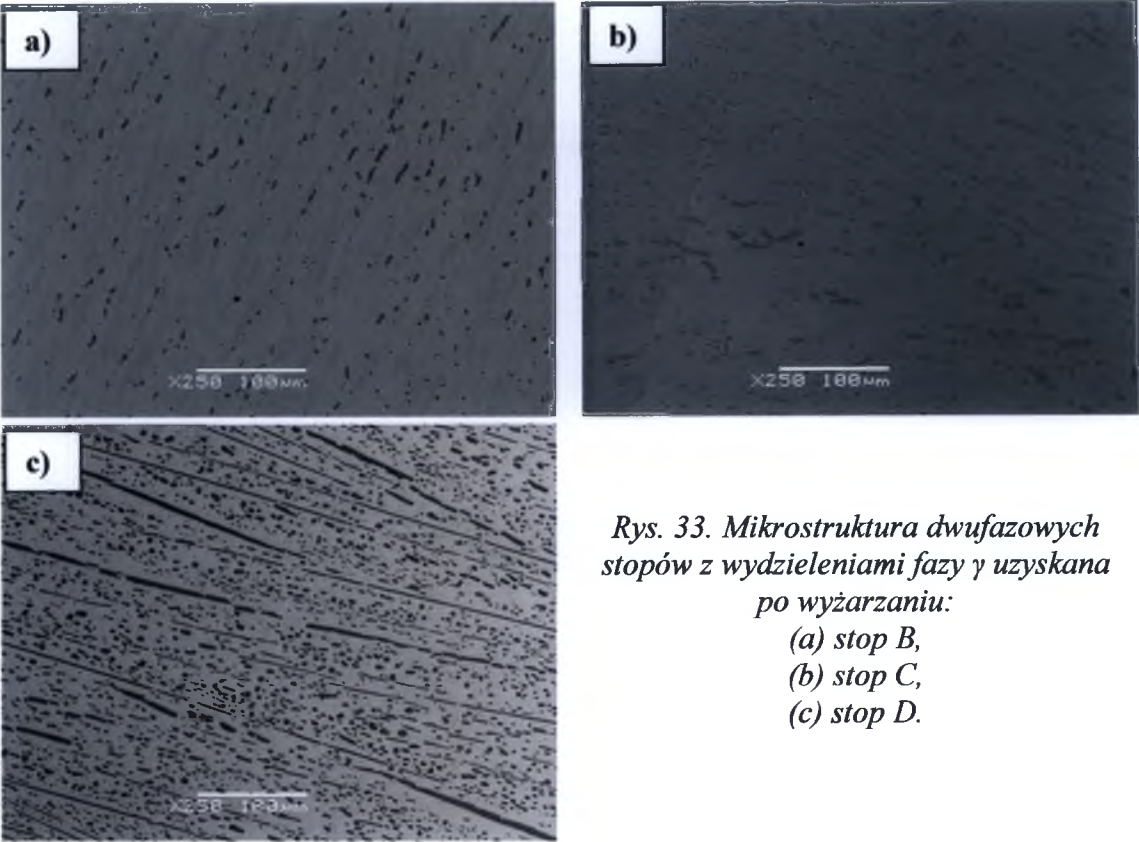
Analiza makrostruktury próbek w stanie po wyżarzaniu wykazała, że we wszystkich badanych stopach występuje struktura w postaci wydłużonych, kolumnowych ziarn o długości od 0.5 mm do 5.0 mm i szerokości od 0.5 mm do 1.5 mm, zorientowanych w kierunku prostopadłym do brzegów wlewnicy (rys. 32).



Rys. 32. Makrostruktura stopu A po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godziny powolno chłodzonego z piecem.

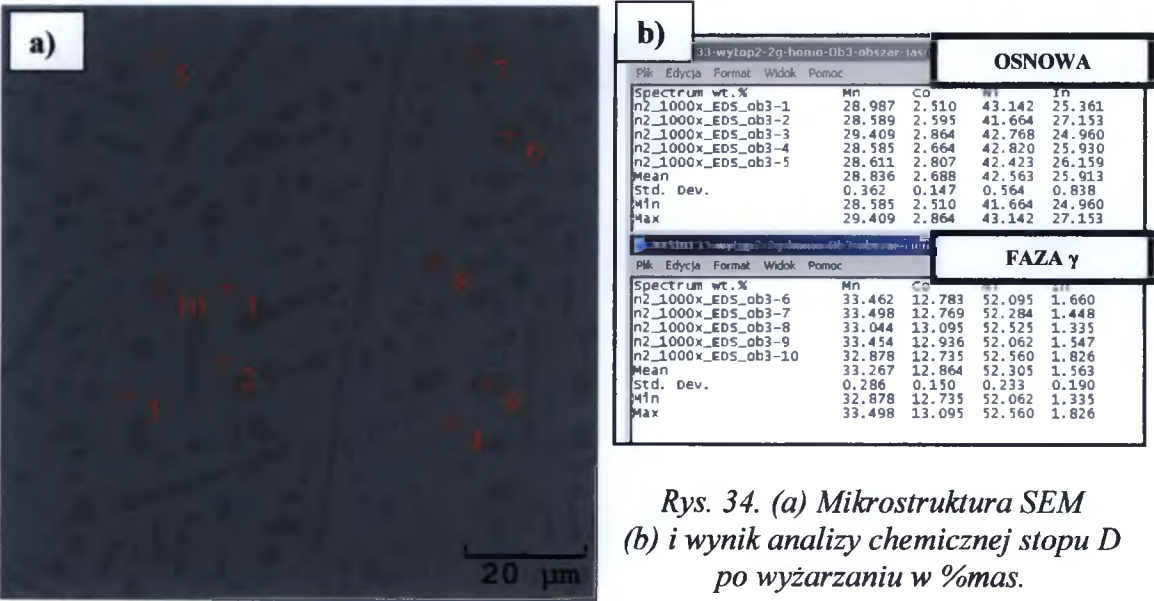
Analiza mikrostruktury próbek po wyżarzaniu przy użyciu skaningowego mikroskopu elektronowego wykazała obecność wydzieleni fazy γ w stopach B, C oraz D (rys. 33 a - c). W stopie A po wyżarzaniu nie zaobserwowano wydzieleni drugiej fazy. Zatem badane stopy po wyżarzaniu charakteryzowały się następującymi typami mikrostruktur:

1. Stop jednofazowy w stanie fazy martenzytycznej - stop A,
2. Stopy dwufazowe z wydzieleniami fazy γ :
 - w stanie fazy martenzytycznej - stopy B i C,
 - w stanie fazy macierzystej - stop D.



Rys. 33. Mikrostruktura dwufazowych stopów z wydzieleniami fazy γ uzyskana po wyżarzaniu:
(a) stop B,
(b) stop C,
(c) stop D.

W tabeli 8 zestawiono wyniki analizy składu chemicznego poszczególnych faz wykonane metodą EDS w stopach przed i po wyżarzaniu. Dla stopów dwufazowych przeprowadzono analizę składu chemicznego osnowy i wydzieliń (rys. 34). Badania wykazały, że podobnie jak w stopie D po odlaniu, we wszystkich dwufazowych stopach (B, C, D) obecne wydzielenia fazy γ są bogate w nikiel oraz kobalt i ubogie w ind. Zawartość manganu nieznacznie się zmienia w porównaniu do składu chemicznego osnowy.

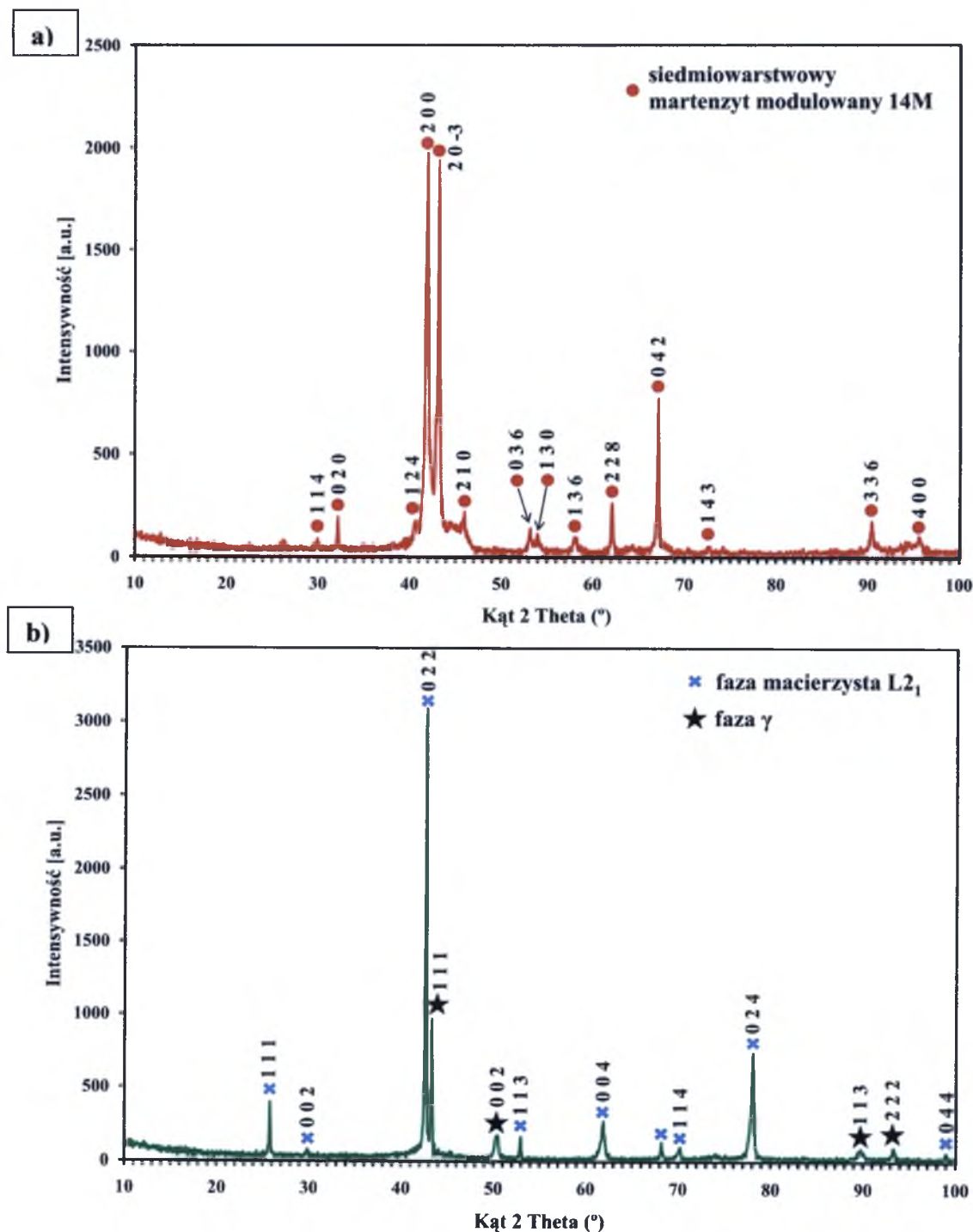


Rys. 34. (a) Mikrostruktura SEM
(b) i wynik analizy chemicznej stopu D po wyżarzaniu w %mas.

Tabela 8. Zestawienie składu chemicznego faz stopów.

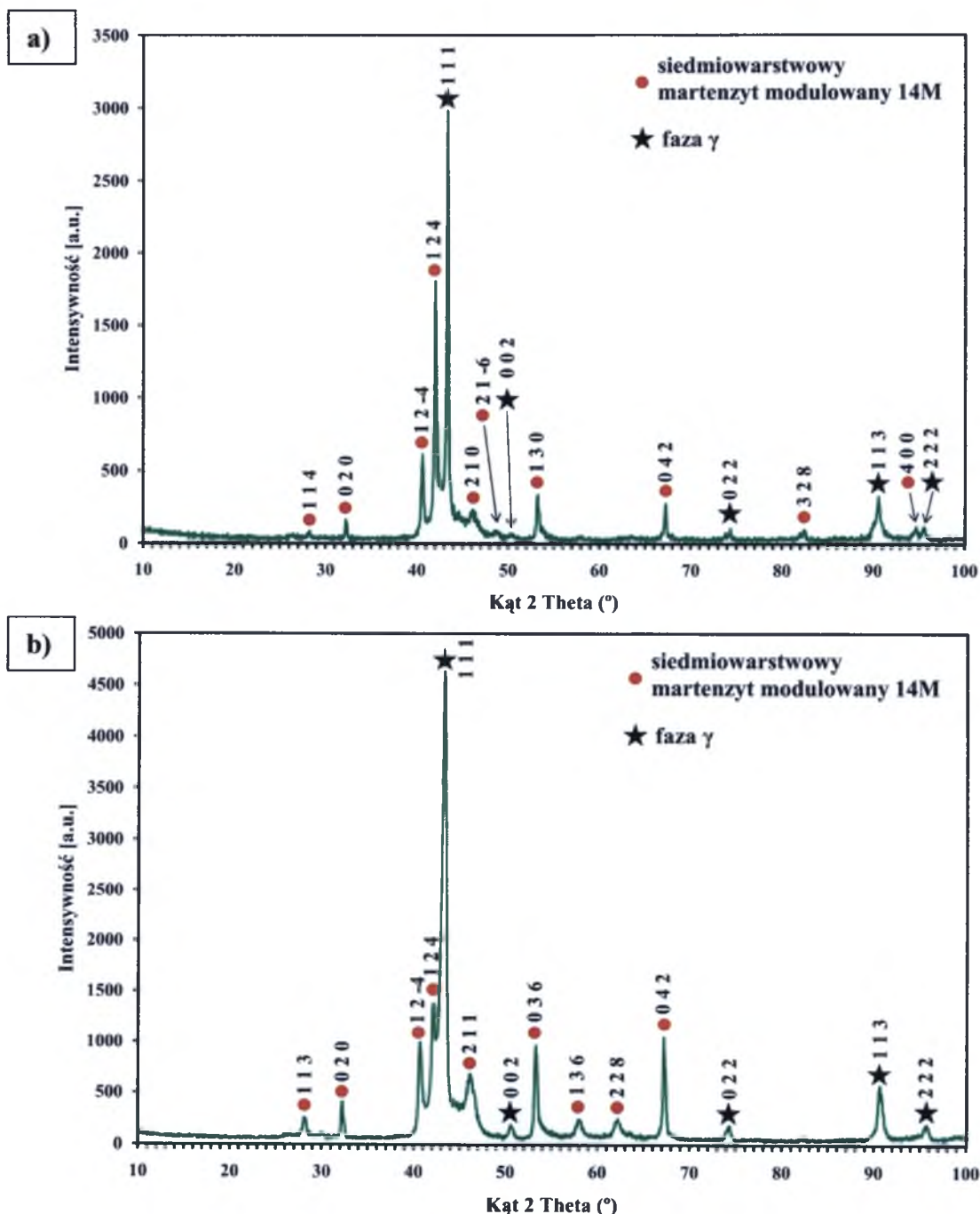
Stop A	Stan	Ni [%at.]	Co [%at.]	Mn [%at.]	In [%at.]	e/a
Osnowa	wyjściowy	45.6(3)	4.8(1)	36.3(3)	13.3(2)	7.93
	po wyżarzaniu	45.7(3)	4.9(2)	36.4(4)	13.2(2)	7.95
Faza γ	wyjściowy	---	---	---	---	---
	po wyżarzaniu	---	---	---	---	---
Stop B	Stan	Ni [%at.]	Co [%at.]	Mn [%at.]	In [%at.]	e/a
Osnowa	wyjściowy	45.7(2)	4.9(1)	36.3(2)	13.1(2)	7.95
	po wyżarzaniu	45.8(2)	4.4(2)	36.2(2)	13.6(3)	7.91
Faza γ	wyjściowy	---	---	---	---	---
	po wyżarzaniu	45.9(2)	16.1(3)	37.2(2)	0.8(2)	8.67
Stop C	Stan	Ni [%at.]	Co [%at.]	Mn [%at.]	In [%at.]	e/a
Osnowa	wyjściowy	46.0(4)	5.1(2)	36.0(3)	12.9(2)	7.97
	po wyżarzaniu	46.0(4)	4.5(2)	36.0(3)	13.5(4)	7.92
Faza γ	wyjściowy	---	---	---	---	---
	po wyżarzaniu	46.0(3)	16.6(3)	36.7(5)	0.7(2)	8.68
Stop D	Stan	Ni [%at.]	Co [%at.]	Mn [%at.]	In [%at.]	e/a
Osnowa	wyjściowy	47.6(3)	3.3(1)	34.6(6)	14.5(4)	7.91
	po wyżarzaniu	47.6(2)	3.1(2)	34.6(4)	14.7(3)	7.90
Faza γ	wyjściowy	51.7(6)	12.6(2)	34.9(1)	0.8(1)	8.77
	po wyżarzaniu	51.1(5)	12.3(2)	35.4(4)	1.3(2)	8.73

Analiza składu fazowego stopów po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godziny z powolnym chłodzeniem z piecem metodą rentgenowskiej analizy struktury wykazała, że w stopach A i D nie zaobserwowano zmian strukturalnych, to znaczy w stopie A obecna jest faza martenzytyczna 14M (rys. 35 a), a w stopie D - faza macierzysta typu $L2_1$ i faza γ o strukturze A1 (rys. 35 b).



Rys. 35. Dyfraktogramy rentgenowskie:
(a) stopu A po wyżarzaniu, (b) stopu D po wyżarzaniu.

Po wyżarzaniu, w stopach B i C, oprócz fazy martenzytycznej 14M, zaobserwowano linie dyfrakcyjne pochodzące od fazy γ (rys. 36 a i 36 b). Strukturę fazy γ określono jako A1. Na uzyskanych dyfraktogramach dla stopów B i C po wyżarzaniu nie zaobserwowano poszerzenia linii dyfrakcyjnych, które wskazywałyby na tworzenie się fazy nanokrystalicznej, co potwierdzono również badaniami przy użyciu transmisyjnej mikroskopii elektronowej.



Rys. 36. Dyfraktogramy rentgenowskie:
(a) stopu B po wyżarzaniu, (b) stopu C po wyżarzaniu.

Na podstawie uzyskanych danych wyznaczono parametry komórek elementarnych otrzymanych faz przy użyciu metody Rietvelda i programu komputerowego PANalytical X'Pert HighScore Plus (tabela 9). Obserwowane różnice w stosunku do paramterów po odlaniu są niewielkie i świadczą o porządkowaniu się struktury materiału.

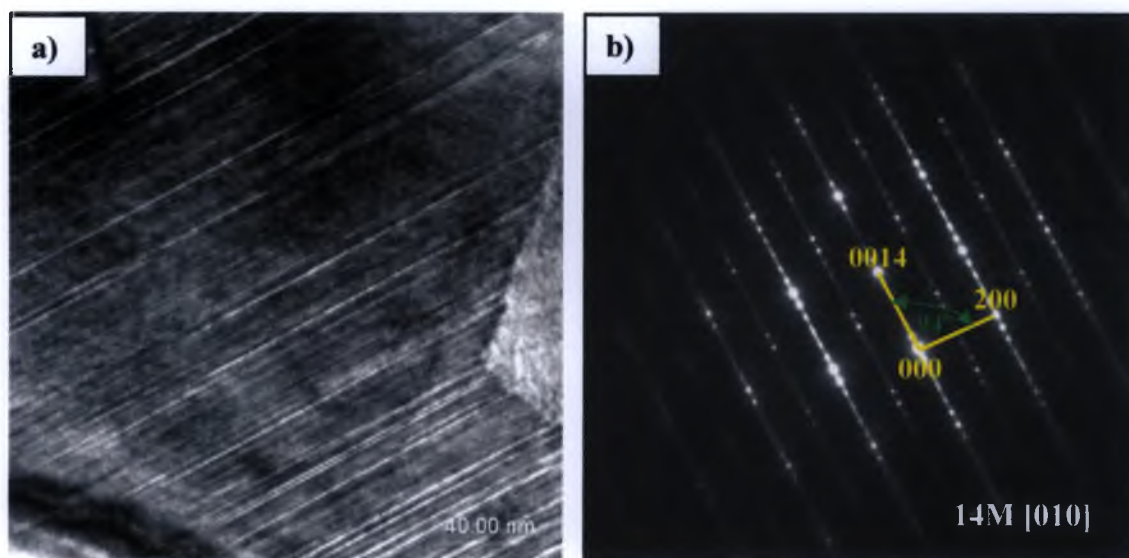
Tabela 9. Wyznaczone parametry komórki elementarnej badanych stopów po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godz.

Stop	Faza macierzysta		Faza γ		Faza martenzytyczna		
	Grupa przestrzenna	a [Å]	Grupa przestrzenna	a [Å]	Grupa przestrzenna	a [Å] b [Å] c [Å]	β [°]
A	---	---	---	---	P2/m	4.24(3) 5.52(3) 29.47(7)	93
B	---	---	$Fm\bar{3}m$	3.95(4)	P2/m	4.23(5) 5.51(8) 29.47(7)	93
C	---	---	$Fm\bar{3}m$	3.94(1)	P2/m	4.27(2) 5.52(3) 29.50(3)	93
D	$Fm\bar{3}m$	12.05(1)	$Fm\bar{3}m$	3.66(2)	---	---	---

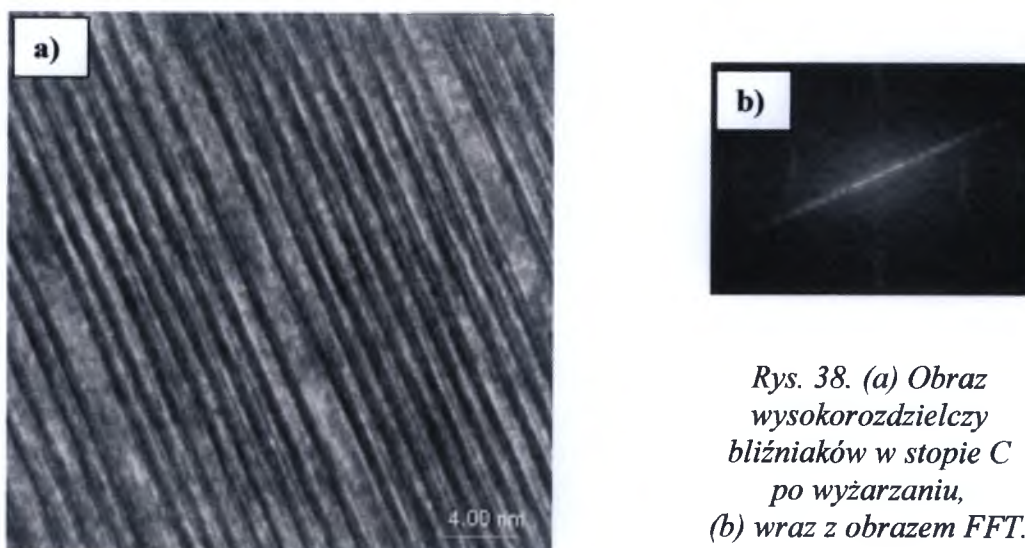
Rys. 37 przedstawia obraz mikrostruktury martenzytu w polu jasnym i odpowiadający mu elektronogram z wybranego obszaru (*Selected Area Diffraction Pattern, SADP*) stopu C po wyżarzaniu. Widoczna jest duża gęstość bliźniaków. Na podstawie uzyskanego elektronogramu (rys. 37 b) strukturę fazy martenzytycznej w stopie C po wyżarzaniu zidentyfikowano jako martenzyt modulowany 14M. Na podstawie elektronogramu wyznaczono parametry komórki elementarnej: $a_0 = 4.3$ Å, $b_0 = 5.5$ Å, $c_0 = 29.5$ Å, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 94.3^\circ$. Z analizy symetrii elektronogramu przyjęto, że faza ta należy do grupy przestrzennej P2/m z układu jednoskośnego. Kąt pomiędzy refleksami (200) oraz (0014) wynosi około 94° , co jest

zgodne z wyznaczonymi parametrami komórki elementarnej. Dane te nieznacznie się różnią od danych uzyskanych z rentgenowskiej analizy fazowej (tabela 9). Wynika to z faktu, że w metodzie rentgenowskiej otrzymujemy uśredniony, po całym badanym obszarze, wynik parametrów komórki elementarnej, a w metodzie mikroskopowej materiał badany jest lokalnie.

Na rys. 38 zamieszczono wysokorozdzielczy obraz mikroskopowy dla stopu C po wyżarzaniu otrzymany dla osi pasa [010] i transformatę Furierowską wykonaną z tego samego obszaru co na rys. 38 a. Badania HRTEM wykazały, że obserwowane bliźniaki są o grubości około 1 nm. Tak duża gęstość bliźniaków, o stosunkowo małej grubości, może sprzyjać występowaniu dużych wartości MEPK.

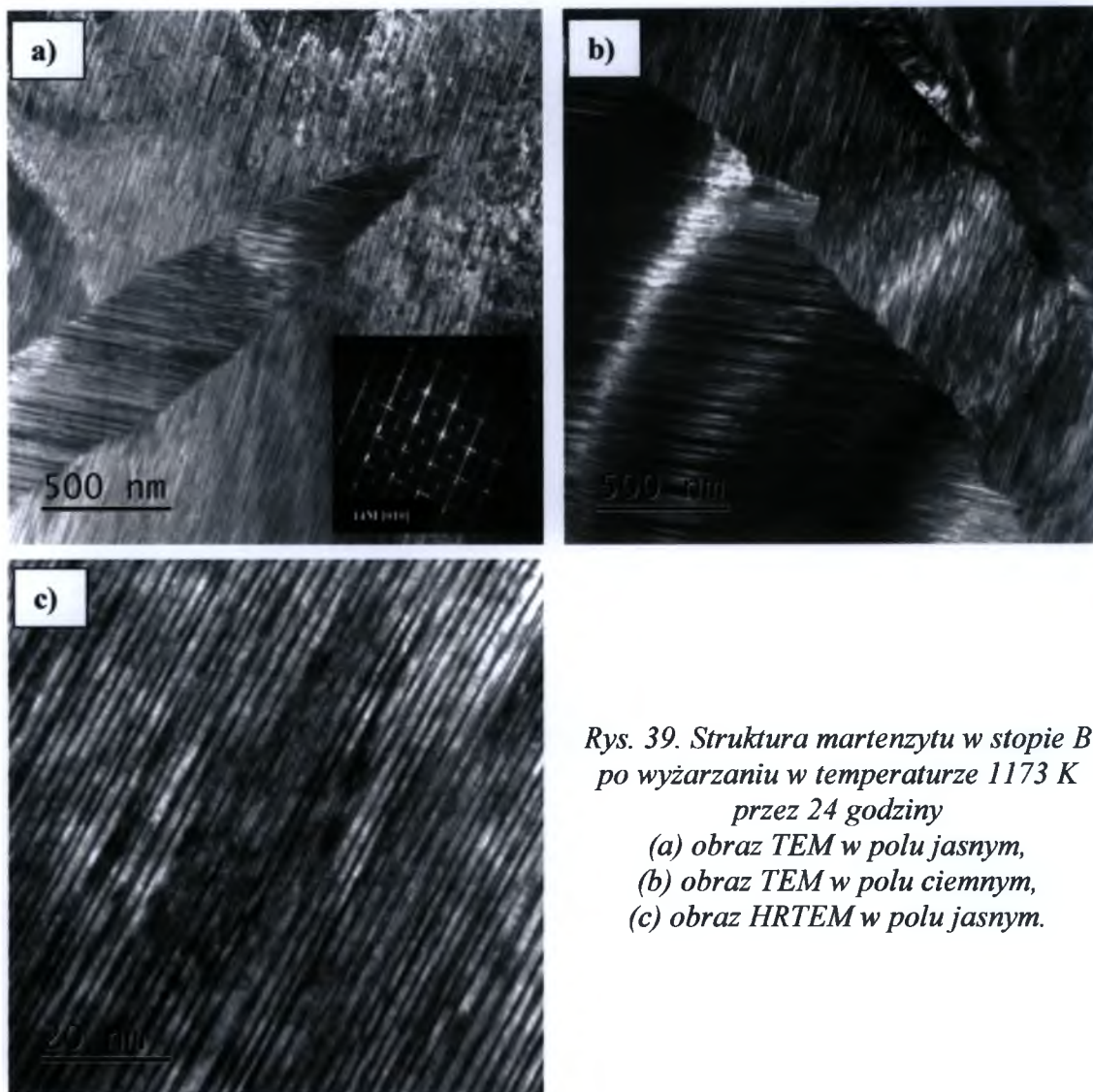


Rys. 37. (a) Struktura martenzytu modulowanego 14M stopu A po wyżarzaniu
(b) wraz z odpowiadającym mu elektronogramem.



Rys. 38. (a) Obraz
wysokorozdzielczy
bliźniaków w stopie C
po wyżarzaniu,
(b) wraz z obrazem FFT.

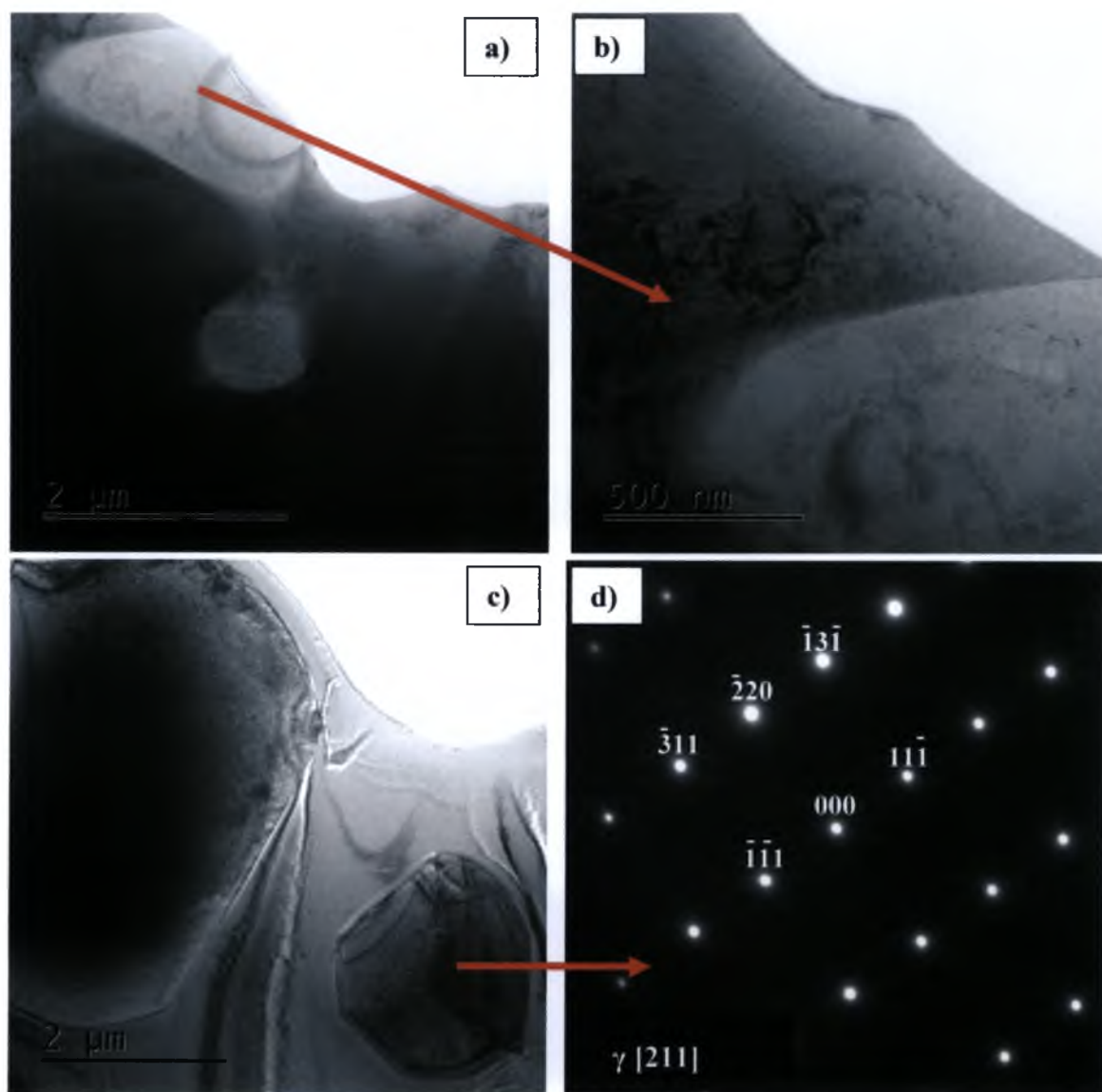
Stop B po wyżarzaniu również charakteryzował się bardzo dużą gęstością wąskich bliźniaków (rys. 39 a - c).



Rys. 39. Struktura martenzytu w stopie B po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godziny
(a) obraz TEM w polu jasnym,
(b) obraz TEM w polu ciemnym,
(c) obraz HRTEM w polu jasnym.

Dodatkowo, w stopach B oraz C po wyżarzaniu obserwacje mikroskopowe wykazały obecność wydzielen fazy γ (rys. 40). Analiza składu chemicznego cząstek fazy γ wykazała wzbogacenie tej fazy w kobalt oraz nikiel. W obydwu badanych stopach po wyżarzaniu stwierdzono podobną ilość wydzielen fazy γ . Obserwowane wydzielenia różniły się morfologią. Z obrazów mikroskopowych oraz na podstawie analizy rozkładu wielkości wydzielen w stopach B, C i D po wyżarzaniu można wyróżnić dwie grupy wydzielen, tzn. wydzielenia o wielkości do $4 \mu\text{m}^2$ oraz wydzielenia o wielkości ponad $8 \mu\text{m}^2$. We wszystkich stopach dwufazowych obserwowano zdecydowanie większą ilość wydzielen o wielkości $4 \mu\text{m}^2$ (około 70%).

Na podstawie analizy EDS stwierdzono, że wydzielenia fazy γ w różnych stopach różnią się składem chemicznym. Prawdopodobnie te różnice powodują zmiany wielkości i morfologii wydzieleni. Analiza fazowa obserwowanych wydzieleni przeprowadzona przy użyciu dyfrakcji elektronów wykazała, że we wszystkich dwufazowych stopach po wyżarzaniu (B, C i D) wydzielenia mają strukturę A1. W żadnym ze stopów nie zaobserwowano fazy γ o wysokim stopniu uporządkowania typu $L1_2$ (fazy γ').



Rys. 40. (a) i (b) Obraz TEM wydzielenia fazy γ w stopie C przy różnym powiększeniu, (c) Obraz TEM wydzielenia fazy γ w stopie D, (d) elektronogram o orientacji $[112]$ z obszaru mniejszego wydzielenia z rys. 40 c.

Obserwacje mikroskopowe wykazały również obecność błędów ułożenia oraz dyslokacji w fazie γ w badanych stopach po wyżarzaniu. Na rys. 41 widoczne są gęsto

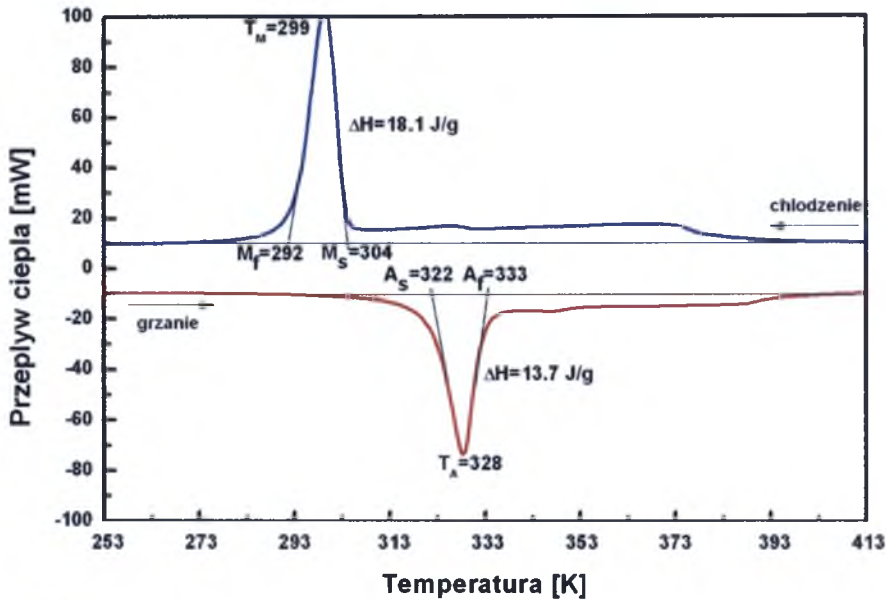
rozmesse dyslokacje w wydzieleniu fazy γ oraz w fazie macierzystej w stopie D po wyżarzaniu. Średnią odległość pomiędzy pojedynczymi dyslokacjami oszacowano na 50 nm.



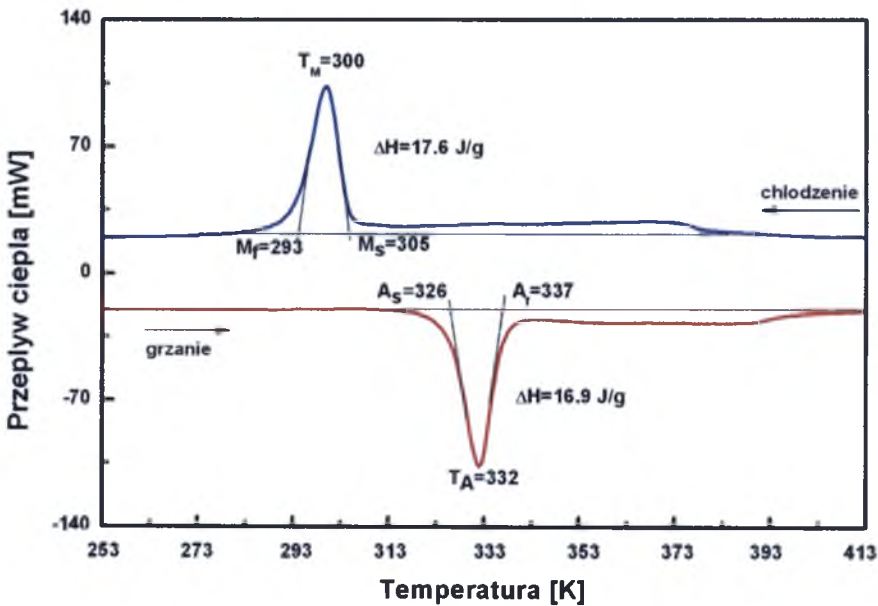
Rys. 41. Obraz TEM w polu jasnym wydzielenia fazy γ w stopie D w stanie po wyżarzaniu z widocznymi dyslokacjami.

Przedstawione krzywe DSC (rys. 42 i 43) otrzymane podczas chłodzenia i grzania dla dwufazowych stopów B oraz C po wyżarzaniu pokazują wyraźną przemianę martenzytyczną charakteryzującą się ciepłem właściwym równym 18.1 J/g dla stopu B po wyżarzaniu, a dla stopu C po wyżarzaniu ciepłem równym 17.6 J/g. Ze względu na niewielką różnicę w wartościach stężenia elektronowego e/a osnowy obydwu stopów ($e/a_C = 7.92$, $e/a_B = 7.91$) oraz takiej samej zawartości kobaltu w tych stopach ($Co = 4.6\%$ at.) temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s są bardzo do siebie zbliżone (tabela 10).

Dla dwufazowego stopu D po wyżarzaniu, tak jak w stanie wyjściowym, nie zaobserwowano przemiany martenzytycznej w zakresie temperatur od 123 K do 473 K. Z literatury wiadomo, że wraz ze wzrostem zawartości fazy γ w ferromagnetycznych stopach z pamięcią kształtu, temperatury przemiany martenzytycznej przesuwają się w stronę niższych wartości. W związku z tym, że w stopach B i C po wyżarzaniu zaobserwowano wydzielenie tej fazy, a na krzywych DSC widoczna jest wyraźna przemiana martenzytyczna, postanowiono oszacować udział procentowy fazy γ we wszystkich stopach dwufazowych po obróbce cieplnej.



Rys. 42. Krzywe DSC uzyskane z prędkością 0.67 K/s dla dwufazowego stopu B po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godz.



Rys. 43. Krzywe DSC uzyskane z prędkością 0.67 K/s dla dwufazowego stopu C po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godz.

Tabela 10. Temperatury przemiany martenzytycznej badanych stopów po wyżarzaniu.

Stop	e/a	Temperatura [K]				Histereza przemiany [K]		
		M_s	M_f	A_s	A_f	T_M	T_A	$A_f - M_f$
D	7.90	Brak widocznej przemiany martenzytycznej w zakresie temperatur od 123 K do 473 K						
B	7.91	304	292	322	333	299	328	41
C	7.92	305	293	326	337	332	300	44
A	7.95	329	294	332	372	310	354	78

Otrzymane wartości udziału powierzchniowego fazy γ wraz z określoną niepewnością pomiarową zestawiono w tabeli 11.

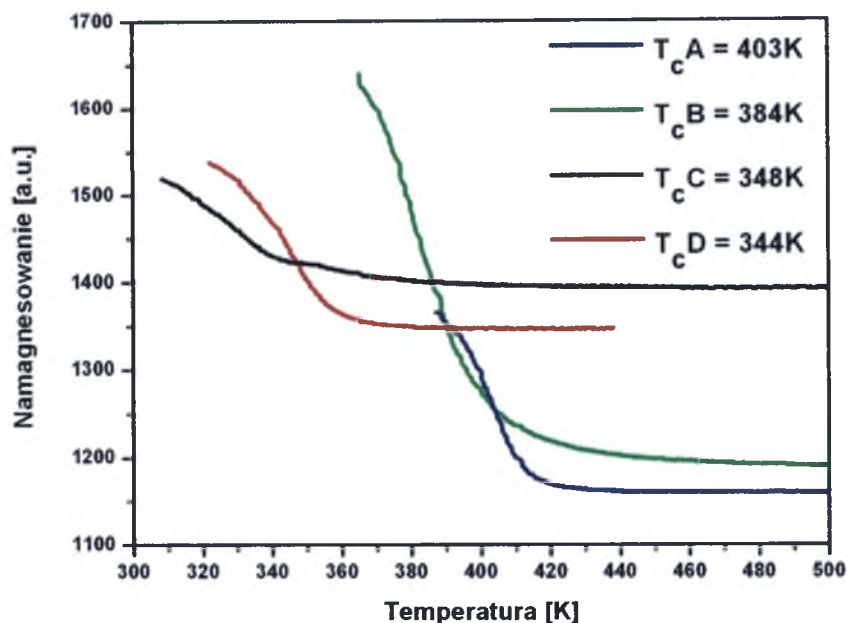
Tabela 11. Procentowy udział powierzchniowy wydzielen fazy γ w badanych stopach po wyżarzaniu w temperaturze 1173K przez 24 godz. z powolnym chłodzeniem z piecem.

Stopy po wyżarzaniu →	B	C	D
Udział fazy γ →	11.4(1.1)%	14.8(1.2)%	25.3(1.7)%

Analiza wykazała, że w badanych stopach po wyżarzaniu wraz ze wzrostem zawartości tej fazy w stopach, temperatury przemiany martenzytycznej nieznacznie się obniżają. Takie rezultaty są zgodne z danymi literaturowymi. Ponadto, na podstawie uzyskanych wyników można stwierdzić, że powyżej pewnej zawartości fazy γ w stopach z układu Ni-Co-Mn-In przemiana martenzytyczna zanika (dla opracowanych stopów wartość ta wynosi około 18%).

Dla jednofazowego stopu A po wyżarzaniu widoczna jest jednostopniowa, wyraźna przemiana martenzytyczna z dość szerokim efektem cieplnym ($\Delta H = 25.8 \text{ J/g}$). Otrzymane temperatury charakterystyczne przemiany są wyższe w porównaniu do pozostałych dwóch stopów ze względu na wyższą wartość stężenia elektronowego e/a uzyskanego dla tego stopu po wyżarzaniu, które wynosi $e/a_A = 7.95$.

Wszystkie badane stopy w stanie po wyżarzaniu wykazywały właściwości ferromagnetyczne, a na rys. 44 przedstawiono krzywe namagnesowania otrzymane przy użyciu wagi magnetycznej. Uzyskane wartości temperatury Curie dla stopów dwufazowych po wyżarzaniu przesuwają się w stronę niższych wartości w porównaniu do wyników otrzymanych dla stopów w stanie wyjściowym. Temperatura Curie dla jednofazowego stopu A po wyżarzaniu posiada taką samą wartość i wynosi 403 K.

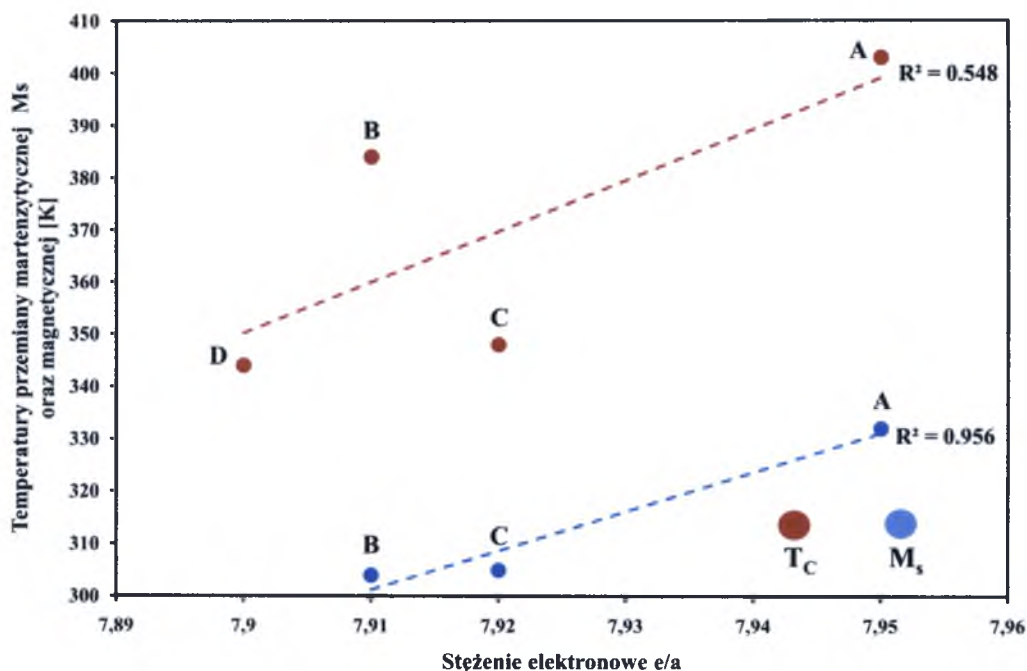


Rys. 44. Krzywe namagnesowania uzyskane dla wszystkich stopów w stanie po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godz. powolno chłodzonych z piecem.

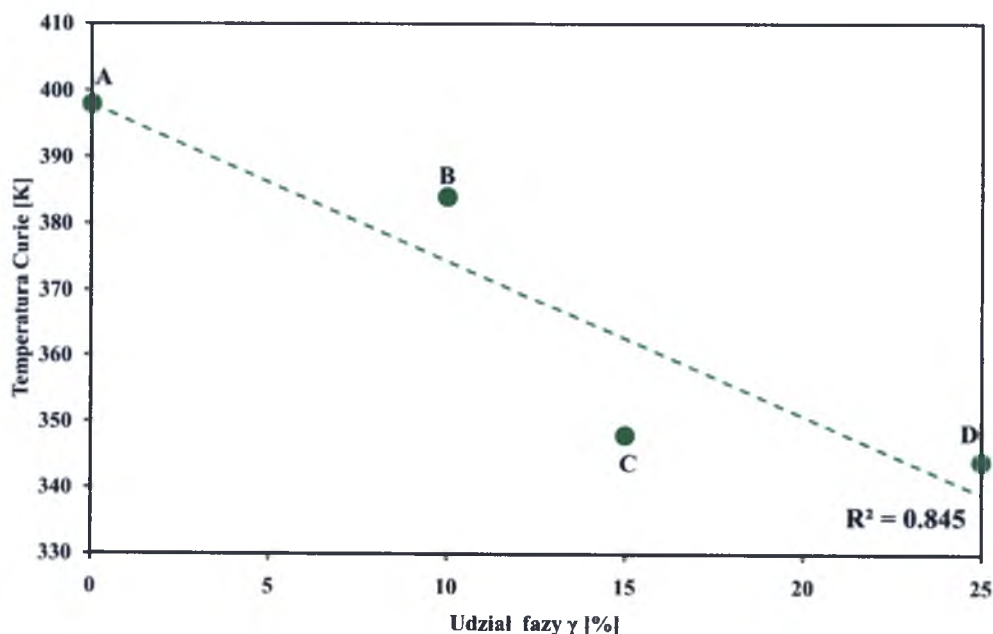
Otrzymane wartości początku przemiany martenzytycznej i temperatury Curie skorelowano z obliczonym stężeniem elektronowym e/a osnowy stopów po wyżarzaniu. Widoczne jest, że temperatury M_s przesuwają się w stronę wyższych wartości wraz ze zwiększaniem się wartości stężenia elektronowego e/a (rys. 45). W porównaniu do wartości temperatur początku przemiany martenzytycznej uzyskanych dla stopów B i C w stanie wyjściowym, temperatury M_s po wyżarzaniu przesuwają się w stronę niższych wartości o ponad 40 K. Na podstawie tych danych można jednoznacznie stwierdzić, że obecność fazy γ w stopach z układu Ni-Co-Mn-In wpływa na obniżenie temperatur przemiany martenzytycznej.

Korelacja wartości temperatury Curie w funkcji stężenia elektronowego e/a nie jest tak jednoznaczna jak w przypadku temperatury początku przemiany martenzytycznej. Początkowo, wraz ze zwiększaniem się stężenia elektronowego e/a następuje wzrost wartości temperatury Curie, dla stężenia $e/a = 7.92$ obserwowany jest spadek T_C o około 40 K, a następnie wartość T_C rośnie o ponad 50 K. W związku z tym wartości temperatury Curie układają się na prostej z relatywnie niskim współczynnikiem korelacji ($R^2 = 0.55$). Taka tendencja nie jest zgodna z teorią przedstawianą w literaturze. Główną przyczyną tego zjawiska jest występowanie wydzieleni fazy γ w stopach po wyżarzaniu, które powodują zmianę składu chemicznego (osnowa jest uboższa w nikiel i kobalt) i zasadniczo wpływają na zakres i wartości temperatury przemiany magnetycznej. Postanowiono zatem uzyskane wartości temperatury Curie skorelować z obliczonymi wartościami udziału fazy γ we wszystkich

stopach po wyżarzaniu (rys. 46). Jak widać, współczynnik korelacji jest o wiele wyższy ($R^2 = 0.84$). Ponadto można stwierdzić, że wraz ze wzrostem zawartości fazy γ w badanych stopach po wyżarzaniu, wartości temperatury przemiany magnetycznej przesuwają się w stronę niższych wartości.



Rys. 45. Korelacja wartości temperatur początku przemiany martenzytycznej M_s oraz magnetycznej T_C stopów po wyżarzaniu w funkcji stężenia elektronowego e/a .

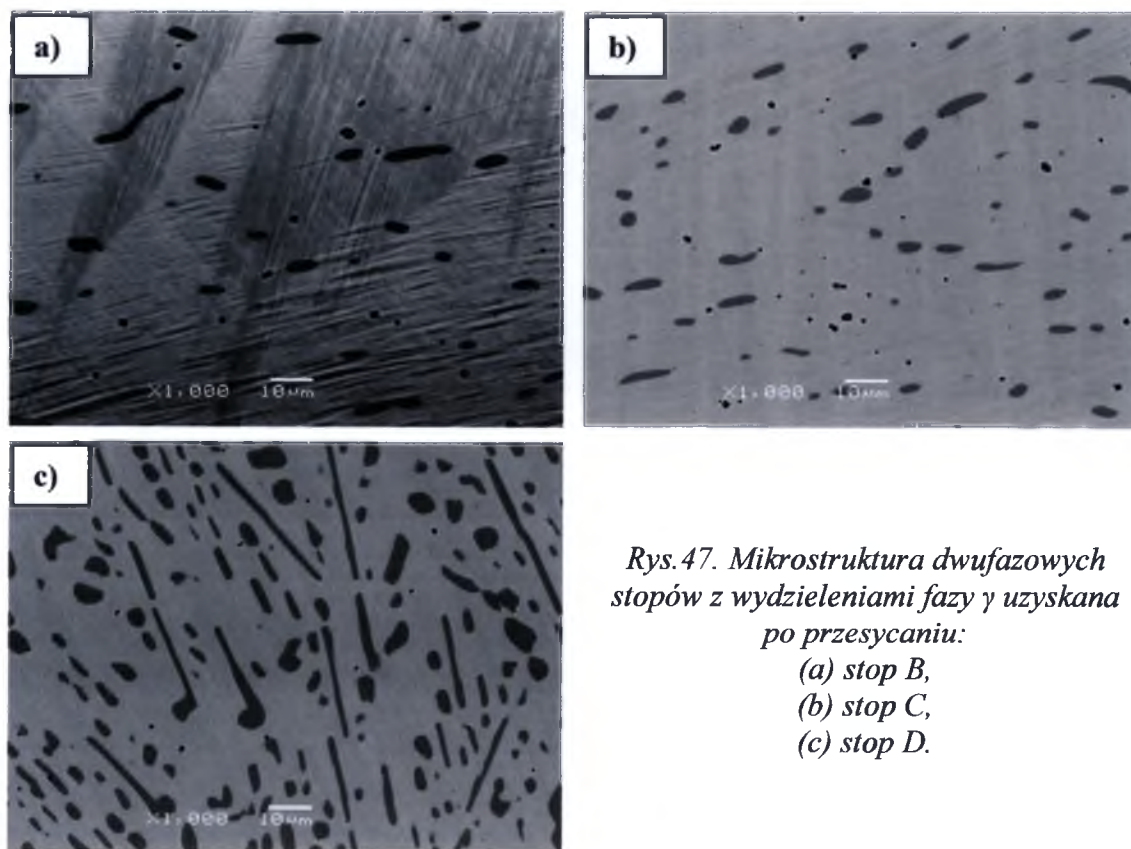


Rys. 46. Zależność wartości temperatury Curie T_C od zawartości fazy γ w badanych stopach po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godz.

VIII.2.2. WPŁYW PRZESYCANIA NA STRUKTURĘ, TEMPERATURY PRZEMIANY MARTENZYTYCZNEJ I MAGNETYCZNEJ BADANYCH STOPÓW

Zasadniczym zadaniem tego etapu pracy doktorskiej było określenie wpływu przesycania na: skład chemiczny i fazowy, ułamek objętościowy wydzielen fazy γ , mikrostrukturę, temperatury przemiany martenzytycznej oraz temperaturę Curie badanych stopów.

Analiza mikrostruktury próbek po przesycaniu wykazała obecność dyspersyjnych wydzielen fazy γ w stopach B, C oraz D (rys. 47). Na podstawie obserwacji obrazów SEI oraz BEC w skaningowym mikroskopie elektronowym można stwierdzić znaczne zmniejszenie ilości cząstek fazy γ w stopach, co potwierdzono analizą oszacowania jej udziału (tabela 12).



*Rys.47. Mikrostruktura dwufazowych stopów z wydzieleniami fazy γ uzyskana po przesycaniu:
(a) stop B,
(b) stop C,
(c) stop D.*

Analiza składu chemicznego poszczególnych faz występujących w przesycanych stopach Ni-Co-Mn-In, przeprowadzona przy użyciu metody EDS, wykazała zmiany w stosunku do stanu po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godziny z powolnym chłodzeniem z piecem (tabela 13).

Tabela 12. Procentowy udział powierzchniowy wydzielen fazy γ w badanych stopach po przesycaniu z temperatury 1173 K do temperatury wody z lodem.

Oznaczenie stopów →	B	C	D
Udział fazy γ w stopach po przesycaniu →	3.1(0.5)%	6.9(1.1)%	12.4(1.4)%

Tabela 13. Skład chemiczny poszczególnych faz badanych stopów.

Stop A	Stan	Ni [%at.]	Co [%at.]	Mn [%at.]	In [%at.]	e/a	Udział fazy γ [%]
Osnowa	wyjściowy	45.6(3)	4.8(1)	36.3(3)	13.3(2)	7.93	
	po wyżarzaniu	45.7(3)	4.9(2)	36.4(4)	13.2(2)	7.95	
	po przesycaniu	45.6(2)	5.0(1)	36.0(3)	13.2(1)	7.92	
Faza γ	wyjściowy	---	---	---	---	---	---
	po wyżarzaniu	---	---	---	---	---	---
	po przesycaniu	---	---	---	---	---	---
Stop B	Stan	Ni [%at.]	Co [%at.]	Mn [%at.]	In [%at.]	e/a	Udział fazy γ [%]
Osnowa	wyjściowy	45.7(2)	4.9(1)	36.3(2)	13.1(2)	7.95	
	po wyżarzaniu	45.8(2)	4.4(2)	36.2(2)	13.6(3)	7.91	
	po przesycaniu	45.8(3)	4.6(3)	36.2(3)	13.4(4)	7.93	
Faza γ	wyjściowy	---	---	---	---	---	
	po wyżarzaniu	45.9(2)	16.1(3)	37.2(2)	0.8(2)	8.67	11.4 (1.1)
	po przesycaniu	46.8(4)	15.2(4)	36.6(2)	1.4(3)	8.65	3.1 (0.5)

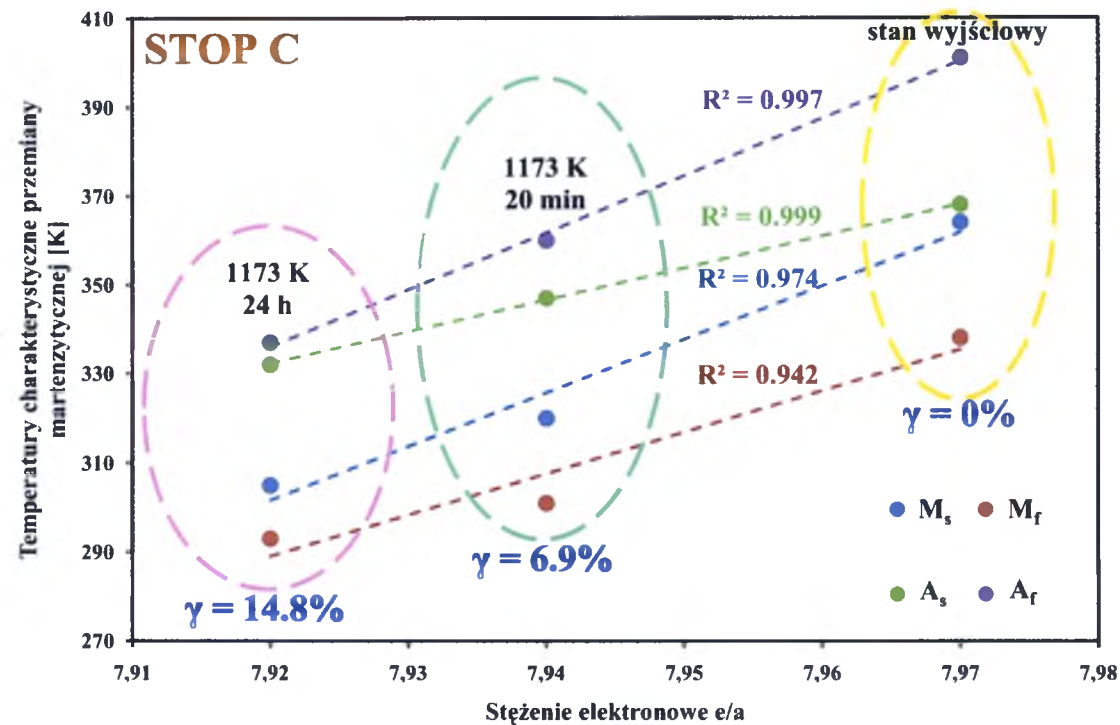
cd Tabeli 13. Skład chemiczny poszczególnych faz badanych stopów.

Stop C	Stan	Ni [%at.]	Co [%at.]	Mn [%at.]	In [%at.]	e/a	Udział fazy γ [%]
Osnowa	wyjściowy	46.0(4)	5.1(2)	36.0(3)	12.9(2)	7.97	
	po wyżarzaniu	46.0(4)	4.5(2)	36.0(3)	13.5(4)	7.92	
	po przesycaniu	46.3(6)	4.8(4)	35.2(2)	13.6(4)	7.94	
Faza γ	wyjściowy	---	---	---	---	---	---
	po wyżarzaniu	46.0(3)	16.6(3)	36.7(5)	0.7(2)	8.68	14.8 (1.2)
	po przesycaniu	46.0(3)	15.0(2)	36.6(4)	2.4(1)	8.58	6.9 (1.1)
Stop D	Stan	Ni [%at.]	Co [%at.]	Mn [%at.]	In [%at.]	e/a	Udział fazy γ [%]
Osnowa	wyjściowy	47.6(3)	3.3(1)	34.6(6)	14.5(4)	7.91	
	po wyżarzaniu	47.6(2)	3.1(2)	34.6(4)	14.7(3)	7.90	
	po przesycaniu	47.8(2)	3.5(3)	34.2(4)	14.5(3)	7.92	
Faza γ	wyjściowy	51.7(6)	12.6(2)	34.9(1)	0.8(1)	8.77	17.8 (1.1)
	po wyżarzaniu	51.1(5)	12.3(2)	35.4(4)	1.3(2)	8.73	25.3 (1.7)
	po przesycaniu	51.2(5)	12.4(3)	35.4(3)	1.1(2)	8.75	12.4 (1.4)

Z analizy składu chemicznego wynika, że we wszystkich stopach dwufazowych po przesycaniu osnowa jest bogatsza w kobalt i nikiel w porównaniu do stopów po wyżarzaniu czy stanu wyjściowego. Wzrost zawartości tych pierwiastków podwyższa wartość stężenia elektronowego e/a , a wzrost stężenia elektronowego e/a powoduje przesunięcie w stronę wyższych wartości temperatur przemiany martenzytycznej. Zatem można stwierdzić, że obserwowane zmiany w składzie chemicznym stopów po przesycaniu są przyczyną przesunięcia się temperatur przemiany martenzytycznej w kierunku wyższych wartości (tabela 14). Zestawienie zmian temperatur przemiany martenzytycznej w funkcji stężenia elektronowego e/a osnowy dla przykładowego stopu w stanie wyjściowym, po wyżarzaniu i przesycaniu przedstawiono na rys. 48.

Tabela 14. Temperatury przemiany martenzytycznej badanych stopów po przesycaniu.

Stop	e/a	Temperatura [K]				Histereza przemiany [K]		
		M_s	M_f	A_s	A_f	T_M	T_A	$A_f - M_f$
D	7.92	263	246	281	297	254	289	51
A	7.92	309	287	333	360	298	348	73
B	7.93	319	290	338	347	309	343	57
C	7.94	320	292	347	360	354	311	68



Rys. 48. Zmiany temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej w funkcji stężenia elektronowego e/a osnowy dla stopu C.

Stwierdzono, że w dwufazowych stopach wzrost zawartości kobaltu oraz niklu w osnowie powoduje również podwyższenie wartości temperatury Curie (tabela 15). Ponieważ obserwowane zmiany zawartości tych pierwiastków stopowych są niewielkie, temperatura Curie dla stopów B i C przesuwają się o około 10 K w stronę wyższych wartości w stosunku do wyników otrzymanych dla stopów w stanie surowym. Dla stopów A i D po obróbce cieplnej zmiany wartości T_C w porównaniu do stanu wyjściowego są nieznaczne (tzn. można uznać, że mieszczą się w granicy błędów pomiarowych).

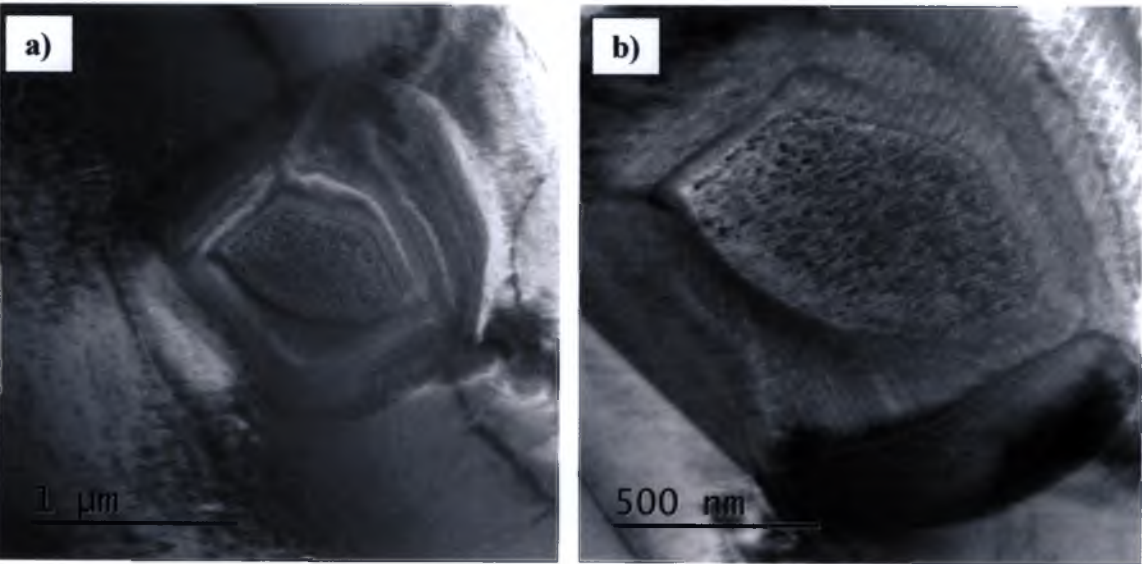
Tabela 15. Temperatury Curie badanych stopów po przesycaniu z temperatury 1173 K do temperatury wody z lodem.

Oznaczenie stopów →	A	B	C	D
T_C po przesycaniu [K] →	405	398	384	348

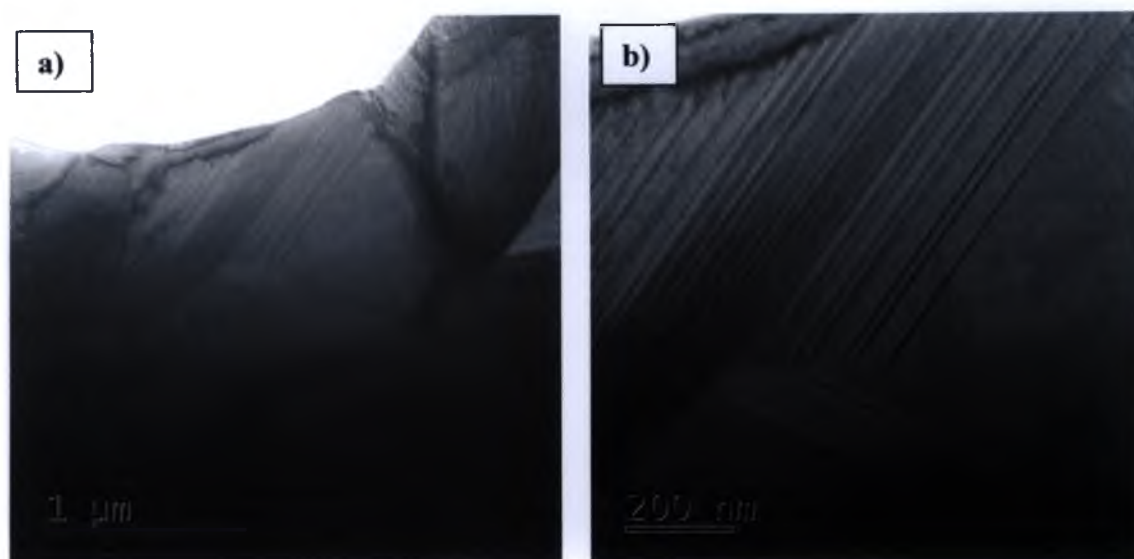
Ponadto, obserwowane wzbogacenie osnowy w kobalt oraz nikiel po przesycaniu jest również związane z rozpuszczeniem się fazy γ , która jest bardzo bogata w nikiel i kobalt oraz uboga w ind. W każdym z badanych, dwufazowych stopów ułamek objętościowy fazy γ zmniejszył się o niemalże 50% (tabela 12), co wpłynęło również na uzyskanie wyższych wartości temperatur przemiany martenzytycznej.

Jak widać z przedstawionej analizy dla stopów dwufazowych, poprzez zastosowanie obróbki cieplnej o odpowiednio dobranych parametrach, możliwe jest sterowanie ilością fazy γ w osnowie, a tym samym sterowanie zakresem i wartościami temperatur przemiany martenzytycznej i magnetycznej.

Badania za pomocą transmisyjnego mikroskopu elektronowego wykazały, że w stopach B i C po przesycaniu zaobserwowane wydzielения fazy γ o strukturze typu A1 znajdują się w osnowie martenzytu (rys. 49 i 50).



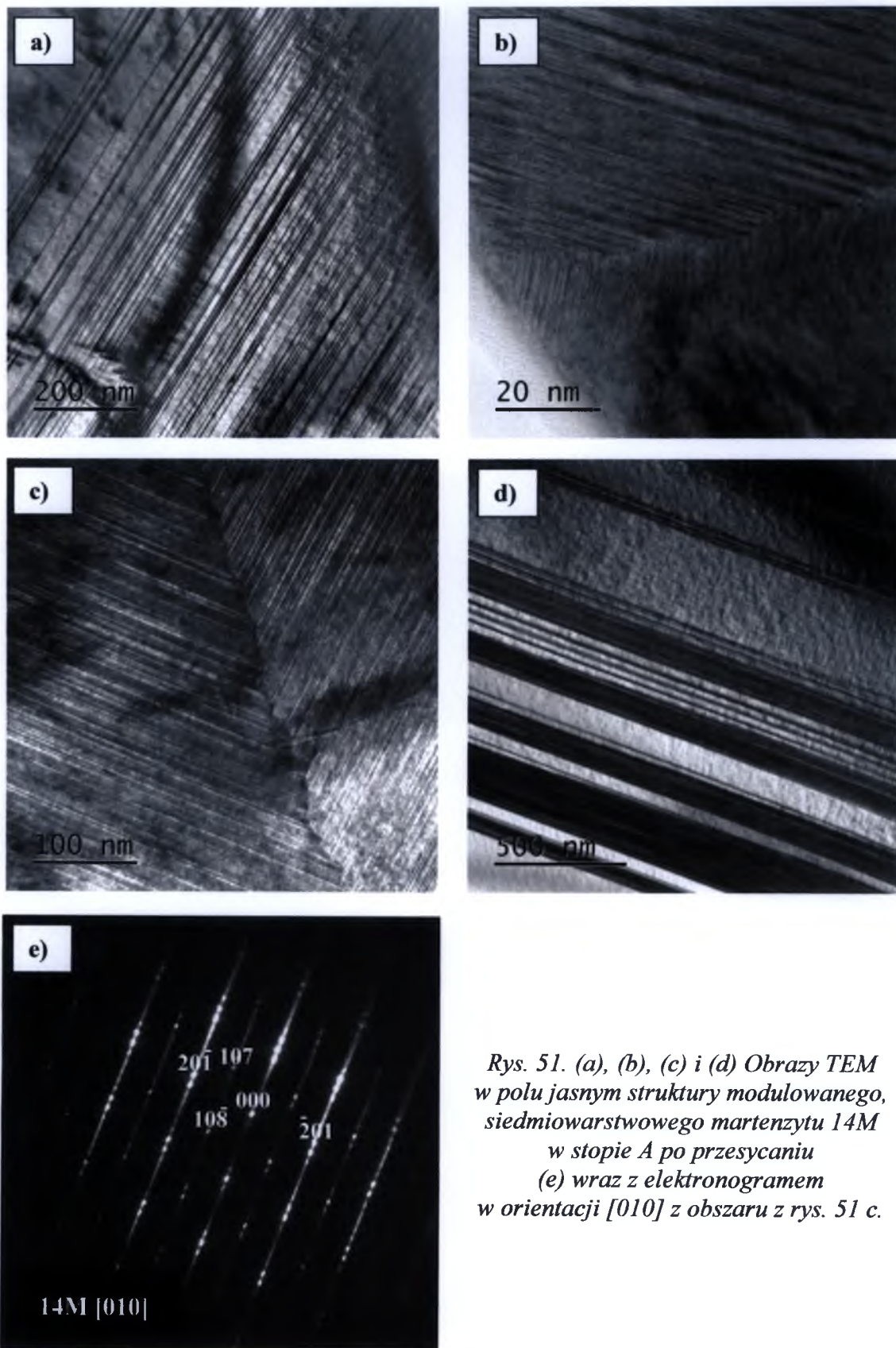
Rys. 49. (a) i (b) Obraz TEM wydzielения fazy γ w stopie C po przesycaniu przy różnym powiększeniu: (a) 30 x, (b) 60 x.



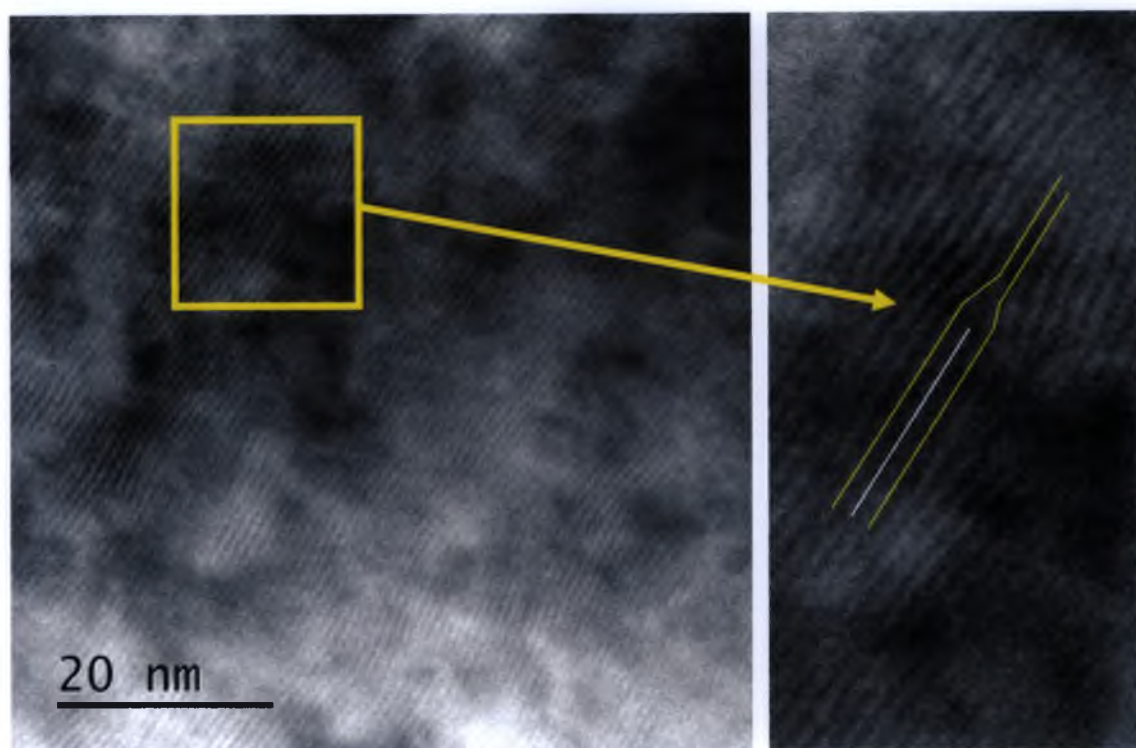
Rys.50. (a) i (b) Obrazy TEM w polu jasnym struktury wydzielenia fazy γ w stopie B po przesycaniu przy różnym powiększeniu: (a) 30 x, (b) 80 x.

Stop A po przesycaniu charakteryzował się strukturą martenzytyczną typu 14M z dużą gęstością bliźniaków (rys. 51). Badania przy użyciu wysokorozdzielczej mikroskopii elektronowej wykazały obecność obszarów o zaburzonej periodyczności (rys. 52), które świadczą o dużej gęstości defektów strukturalnych, w tym przypadku dyslokacji (rys. 52 b). Grupowanie się dyslokacji czy wakansów może prowadzić do obniżenia się temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej, a w efekcie nawet do całkowitego zaniku przemiany martenzytycznej.

Przy użyciu mikroskopu skaningowego z detektorem składu chemicznego EDS w stopie B po przesycaniu stwierdzono obecność wydzieleni fazy γ oraz oszacowano, że udział tej fazy wynosi 3.1(0.5)%. Jednakże, przy użyciu transmisyjnego mikroskopu elektronowego nie zaobserwowano wydzieleni tej fazy. Ponieważ zawartość fazy γ w stopie B po przesycaniu jest niewielka, mogło zdarzyć się tak, że przygotowano cienką folię z obszaru w którym wydzielenia tej fazy nie występowały. Dlatego też, dla tego stopu strukturę faz określono przy użyciu rentgenowskiej analizy fazowej.



Rys. 51. (a), (b), (c) i (d) Obrazy TEM w polu jasnym struktury modulowanego, siedmiowarstwowego martenzytu 14M w stopie A po przesycaniu (e) wraz z elektronogramem w orientacji [010] z obszaru z rys. 51 c.

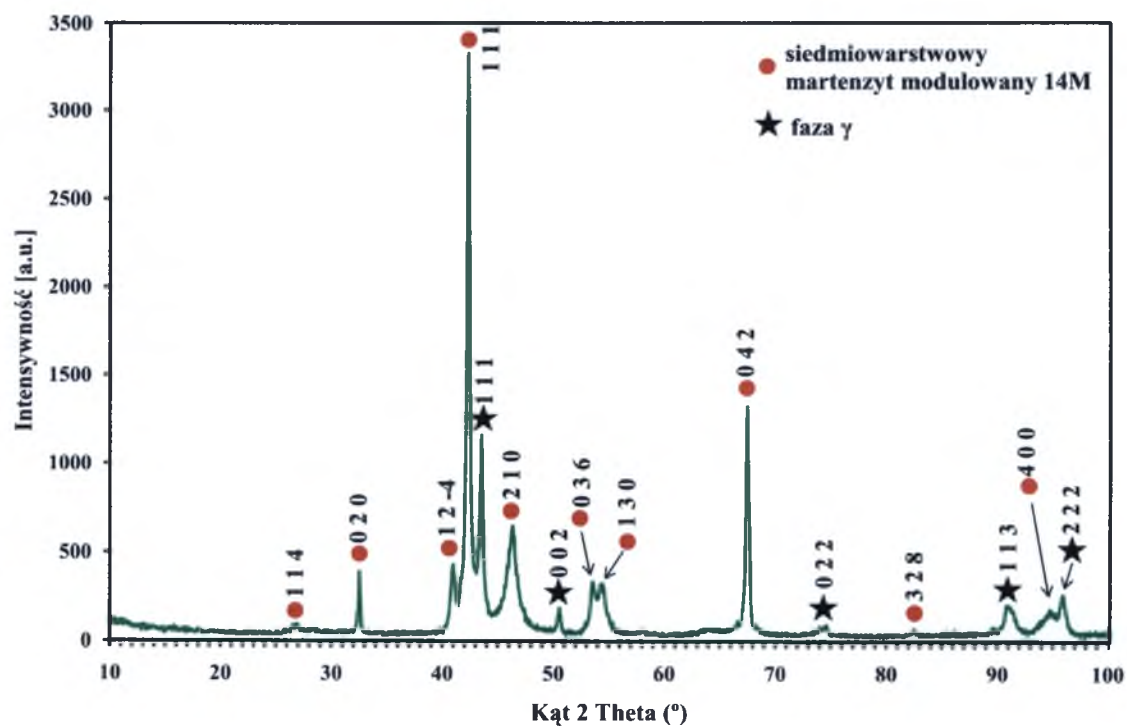


Rys.52. Obraz wysokorozdzielczy fazy martenzytycznej w stopie A po przesycaniu wraz z zaznaczonym obszarem o zaburzonej periodyczności.

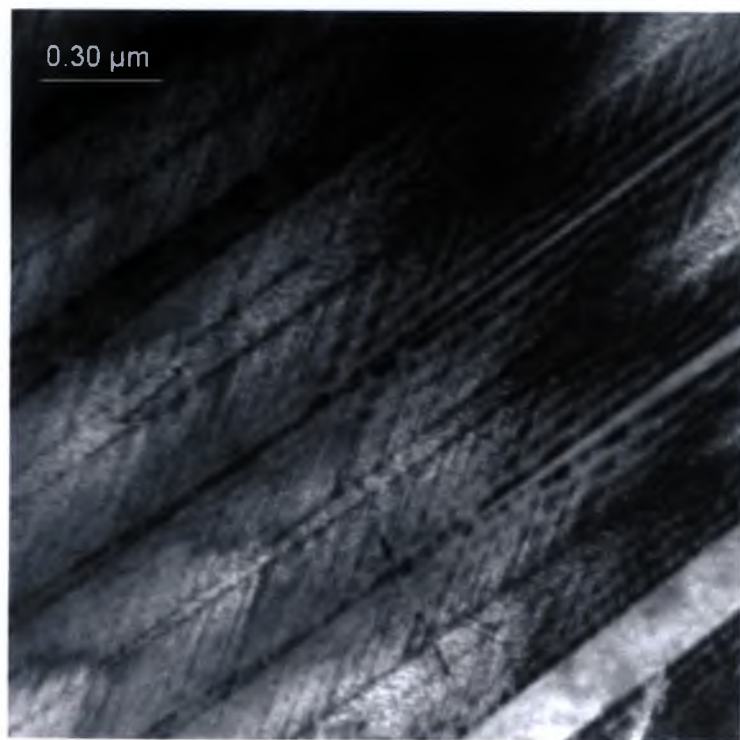
Na rys. 53 zamieszczono otrzymany dla stopu B po przesycaniu dyfraktogram rentgenowski, gdzie widoczna jest struktura wielowarstwowego martenzytu typu 14M, co potwierdzono badaniami mikroskopowymi (rys. 54). Dodatkowo, na uzyskanym dyfraktogramie obserwowane są refleksy pochodzące od fazy γ . Zatem, obserwacje przy użyciu skaningowego mikroskopu są zgodne z rentgenowską analizą fazową. Ponadto, widoczne są niewielkie przesunięcia, w porównaniu do stopu w stanie wyjściowym i po wyżarzaniu, linii dyfrakcyjnych pochodzących od fazy martenzytycznej 14M w kierunku niższych wartości kąta 2θ , co świadczy o zwiększeniu się parametrów komórki elementarnej tej fazy o około 2%. Przy użyciu metody Rietvela i programu komputerowego PANalytical X'Pert HighScore Plus wyznaczono parametry komórek elementarnych otrzymanych faz:

γ : grupa przestrzenna: $Fm\bar{3}m$, $a = 4.02(6) \text{ \AA}$,

14 M: grupa przestrzenna: $P2/m$, $a = 4.33(5) \text{ \AA}$, $b = 5.63(1) \text{ \AA}$, $c = 29.85(2) \text{ \AA}$, $\beta = 93^\circ$



Rys.53. Dyfraktogram rentgenowski stopu B po przesycaniu.



Rys.54. Struktura martenzytu 14M w stopie B po przesycaniu.

VIII.2.3. PODSUMOWANIE ANALIZY WYNIKÓW BADAŃ STOPÓW Ni-Co-Mn-In PO OBRÓBCE CIEPLNEJ (WYŻARZANIU I PRZESYCANIU)

Reasumując:

1. Zastosowanie wyżarzania i przesycania o odpowiednio dobranych parametrach daje możliwość sterowania ilością wydzieleni fazy γ w osnowie. W celu zwiększenia liczby cząstek fazy γ na granicach i wewnątrz ziarn należy zastosować wyżarzanie w temperaturze 1173 K przez 24 godziny z powolnym chłodzeniem z piecem. Natomiast, aby zmniejszyć udział tej fazy należy zastosować przesycanie z temperatury 1173 K do temperatury wody z lodem.
2. Wraz ze wzrostem ilości fazy γ obserwuje się przesunięcie temperatur przemiany martenzytycznej w stronę niższych wartości.
3. Wraz ze wzrostem stężenia elektronowego e/a temperatury przemiany martenzytycznej przesuwają się w stronę wyższych wartości.
4. W stopach A, B i C po obróbce cieplnej stwierdzono obecność modulowanego, siedmiowarstwowego martenzytu 14M, natomiast w stopie D po wyżarzaniu i przesycaniu zidentyfikowano fazę macierzystą $L2_1$. Dodatkowo, w stopach B, C i D po wyżarzaniu i przesycaniu stwierdzono obecność wydzieleni fazy γ o strukturze A1. Obserwowane wydzielenia różniły się pod względem morfologii.

VIII.3. WPŁYW WYDZIELEŃ FAZY γ NA WŁAŚCIWOŚCI STOPÓW Z UKŁADU Ni-Co-Mn-In

W niniejszym rozdziale przedstawione zostaną wyniki badań dotyczące wpływu fazy γ na właściwości polikrystalicznych, ferromagnetycznych stopów z układu Ni-Co-Mn-In wykazujących efekt pamięci kształtu.

Szczególną uwagę poświęcono analizie wpływu wydzieleni fazy γ na: temperatury przemiany martenzytycznej i magnetycznej oraz właściwości mechaniczne.

W tabeli 16 zestawiono wyniki analizy oszacowania udziału fazy γ dla badanych stopów. Stopy zostały uszeregowane według malejącej wartości ułamka objętościowego wydzieleni fazy γ .

Tabela 16. Udział fazy γ w badanych stopach z układu Ni-Co-Mn-In.

Stop	Stan stopu	Oznaczenie stopu	Fazy	Udział fazy γ [%]	Niepewność pomiarowa [%]
D	po wyżarzaniu	D-wyż	$L2_1 + \gamma$	25.3	1.7
D	po odlewaniu	D-odl	$L2_1 + \gamma$	17.8	1.1
C	po wyżarzaniu	C-wyż	$14 M + \gamma$	14.8	1.2
D	po przesycaniu	D-przes	$L2_1 + \gamma$	12.4	1.4
B	po wyżarzaniu	B-wyż	$14 M + \gamma$	11.4	1.1
C	po przesycaniu	C-przes	$14 M + \gamma$	6.9	1.1
B	po przesycaniu	B-przes	$14 M + \gamma$	3.1	0.5
A	po wyżarzaniu	A-wyż	$14 M$	0.0	0.0

VIII.3.1. WPŁYW OBECNOŚCI WYDZIELEŃ FAZY γ NA TEMPERATURY PRZEMIANY MARTENZYTYCZNEJ I MAGNETYCZNEJ

Aby stop Ni-Co-Mn-In mógł znaleźć zastosowanie na aktuatorach magneto-mechanicznych w przemyśle maszynowym powinien cechować się bardzo dobrze zdefiniowaną przemianą martenzytyczną w odpowiedniej temperaturze (czyli blisko wartości temperatury pracy elementu wykonanego z tego stopu) oraz temperaturze przemiany magnetycznej T_C o wartości wyższej niż temperatura pracy urządzenia.

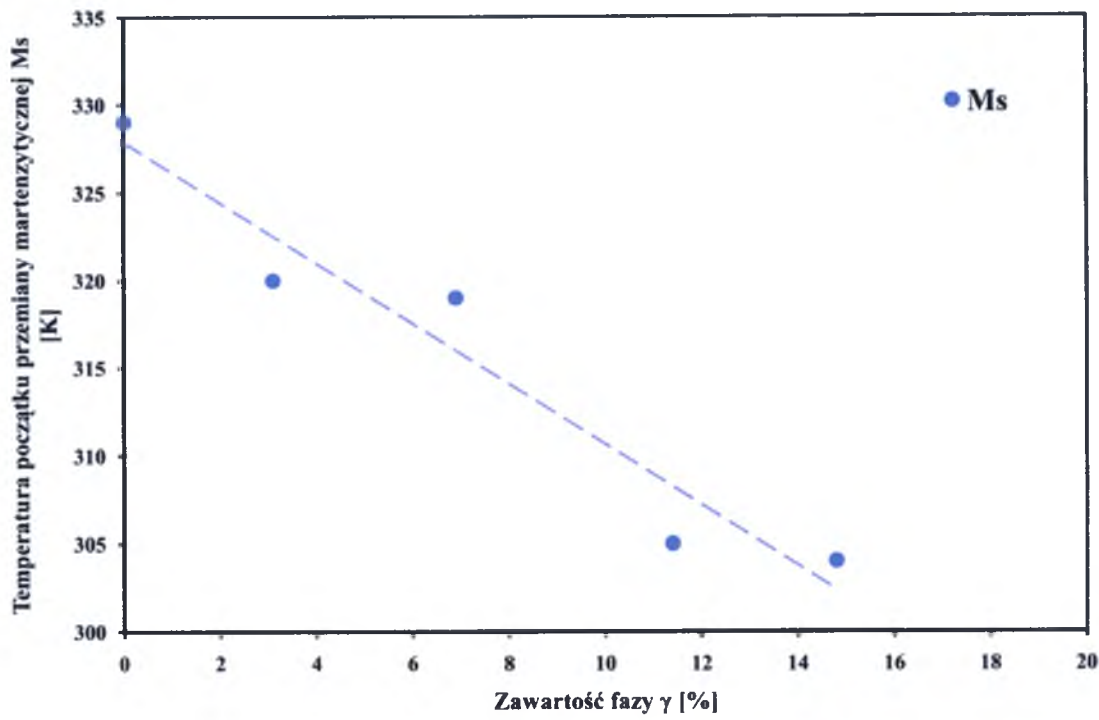
Temperatury przemiany martenzytycznej oraz entalpię ΔH wyznaczono metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) i programu komputerowego Pyris 3.5. Entropię ΔS obliczono według wzoru:

$$\Delta S = \frac{\Delta H}{T_M} \quad (1)$$

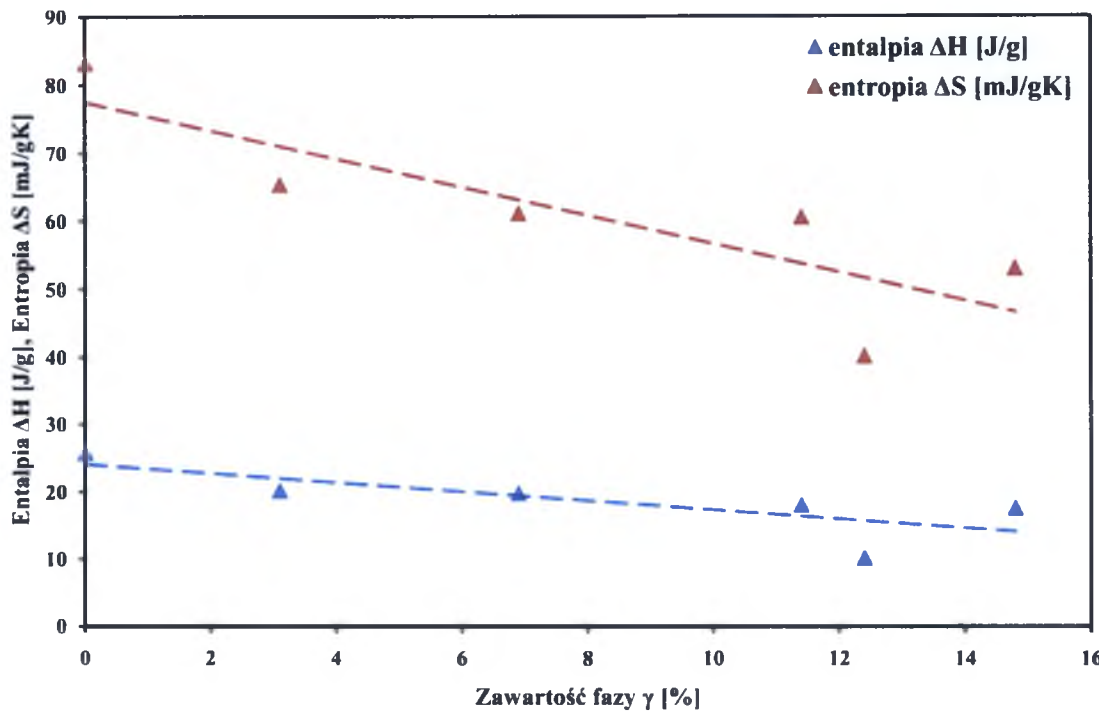
Otrzymane wartości temperatury początku przemiany martenzytycznej oraz entalpii i entropii skorelowano z wartościami zawartości fazy γ w stopach (rys. 55 i 56). Widoczne jest, że wraz ze wzrostem udziału fazy γ w osnowie, zarówno martenzytycznej jak i w stanie fazy macierzystej, temperatury przemiany martenzytycznej przesuwają się w stronę niższych wartości, aż do całkowitego zaniku tej przemiany dla stopów o zawartości fazy γ w osnowie wyższej niż około 18%.

Podobną tendencję obserwuje się dla zmiany entalpii i entropii w funkcji zawartości fazy γ w stopach. Wzrost zawartości fazy γ w stopach powoduje zmniejszenie objętości osnowy, która bierze udział w przemianie martenzytycznej, dlatego też otrzymane wartości ΔH i ΔS maleją wraz ze wzrostem zawartości fazy γ .

Wraz ze wzrostem udziału fazy γ w stopach obserwowano również tendencję spadkową wartości temperatury przemiany magnetycznej T_C , przy czym zmiany te nie są tak wyraźne jak w przypadku temperatury przemiany martenzytycznej. Przykładowo, dla stopu C-wyż o zawartości fazy γ około 15% $T_C = 348$ K, a dla stopu D-odl, który zawiera prawie 18% fazy γ w osnowie, temperatura Curie wynosi 345 K. Im niższa wartość temperatury Curie, tym większa szansa aktywacji efektu pamięci kształtu przez przemianę martenzytyczną indukowaną polem magnetycznym w stopach.



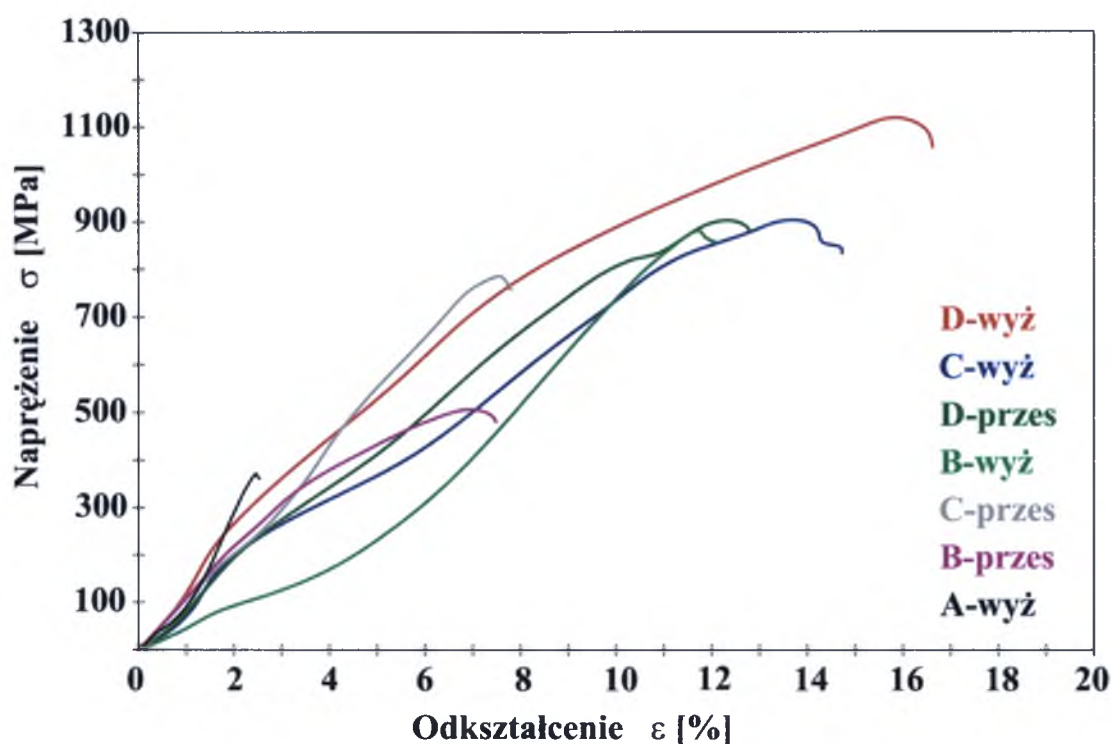
Rys. 55. Zależność temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s od zawartości fazy γ w osnowie.



Rys. 56. Zależność entalpii ΔH i entropii ΔS od zawartości fazy γ w osnowie.

VIII.3.2. WPŁYW WYDZIELEŃ FAZY γ NA WŁAŚCIWOŚCI WYTRZYMAŁOŚCIOWE

Podjęto również próby określenia wpływu wydzieleni fazy γ na właściwości wytrzymałościowe. Krzywe naprężenie - odkształcenie (rys. 57) świadczą o tym, że stopy o najwyższej zawartości fazy γ posiadają najwyższe wartości naprężenia przy ściskaniu. Przykładowo dla stopu D-wyż ($\gamma = 25.3\%$) maksymalne naprężenie wynosi 1112 MPa, zaś odkształcenie 15.8%. Jak się spodziewano, stop jednofazowy (A-wyż) po obróbce cieplnej okazał się najbardziej kruchy, a maksymalne odkształcenie przy ściskaniu dla tego stopu wynosiło 2.5% przy naprężeniu 376 MPa (tabela 17).

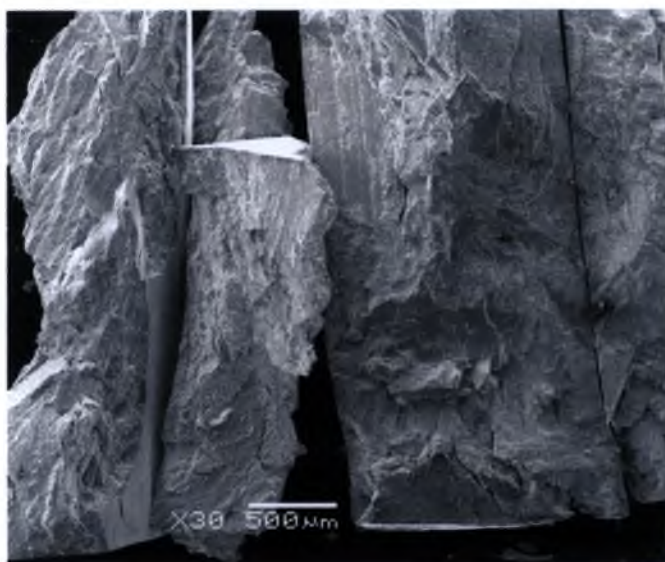


Rys. 57. Przykładowe wykresy naprężenie - odkształcenie otrzymane dla badanych stopów typu Ni-Co-Mn-In.

W trakcie ściskania stopu A po wyżarzaniu następowało kruche pękanie na granicach ziarn kolumnowych (rys. 58). Jednakże, przeprowadzona analiza składu chemicznego przy użyciu metody EDS w obszarze ziarn nie wykazała istotnych zmian w zawartości węgla i tlenu, które w bezpośredni sposób mogą być przyczyną kruchego pęknięcia.

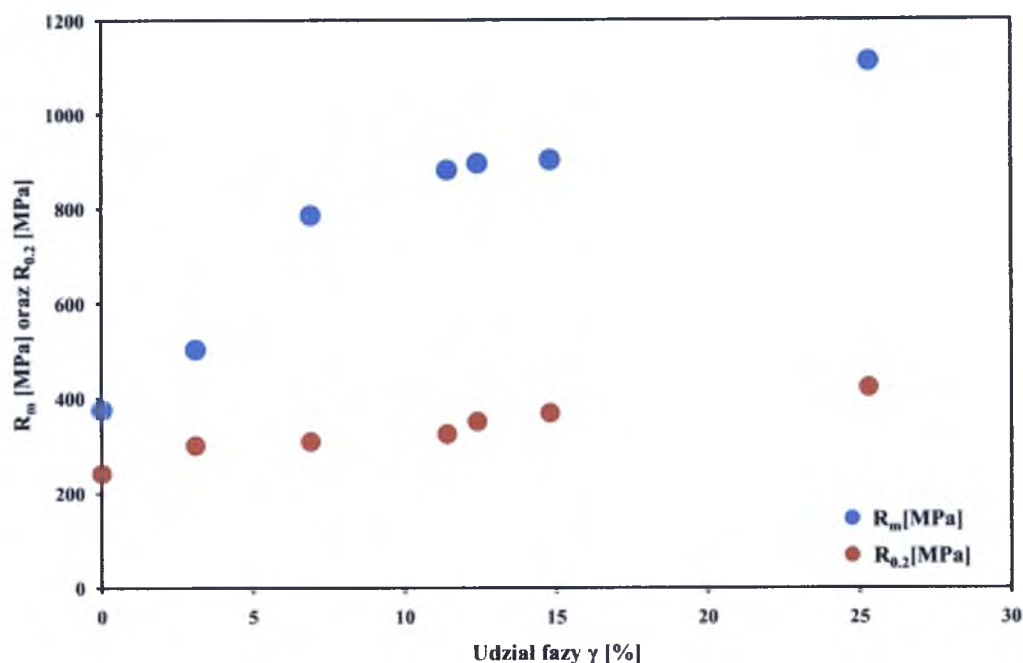
Tabela 17. Właściwości wytrzymałościowe badanych stopów.

Stop	Udział fazy γ [%]	Właściwości		
		Maksymalne naprężenie przy ściskaniu R_m [MPa]	Odkształcenie ε [%]	Umowna granica plastyczności $R_{0.2}$ [MPa]
D-wyż	25.3	1112	15.8	422
C-wyż	14.8	903	13.6	369
D-przes	12.4	896	12.5	351
B-wyż	11.4	882	11.7	325
C-przes	6.9	786	7.5	309
B-przes	3.1	503	6.9	301
A-wyż	0.0	376	2.5	242

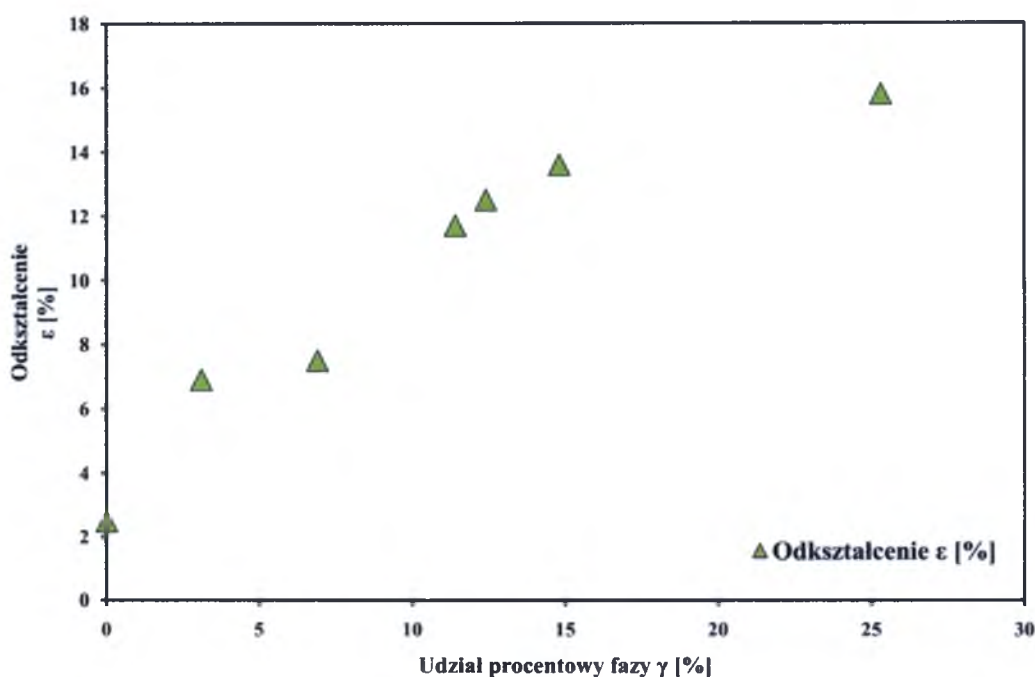


Rys. 58. Stop A-wyż po przeprowadzonej próbie jednoosiowego ściskania w temperaturze otoczenia.

Uzyskane wartości R_m , $R_{0.2}$ oraz ε skorelowano z uprzednio obliczonym udziałem objętościowym fazy γ (rys. 59 i 60). Widocznym jest, że wraz ze wzrostem zawartości fazy γ obserwuje się wzrost wartości właściwości wytrzymałościowych. Zatem można stwierdzić, że obecność dyspersyjnych wydzielen fazy γ w stopach Ni-Co-Mn-In korzystnie wpływa na właściwości mechaniczne stopów.



Rys. 59. Zmiany właściwości wytrzymałościowych w zależności od ilości fazy γ .



Rys. 60. Zmiany odkształcenia w zależności od ilości fazy γ w badanych stopach.

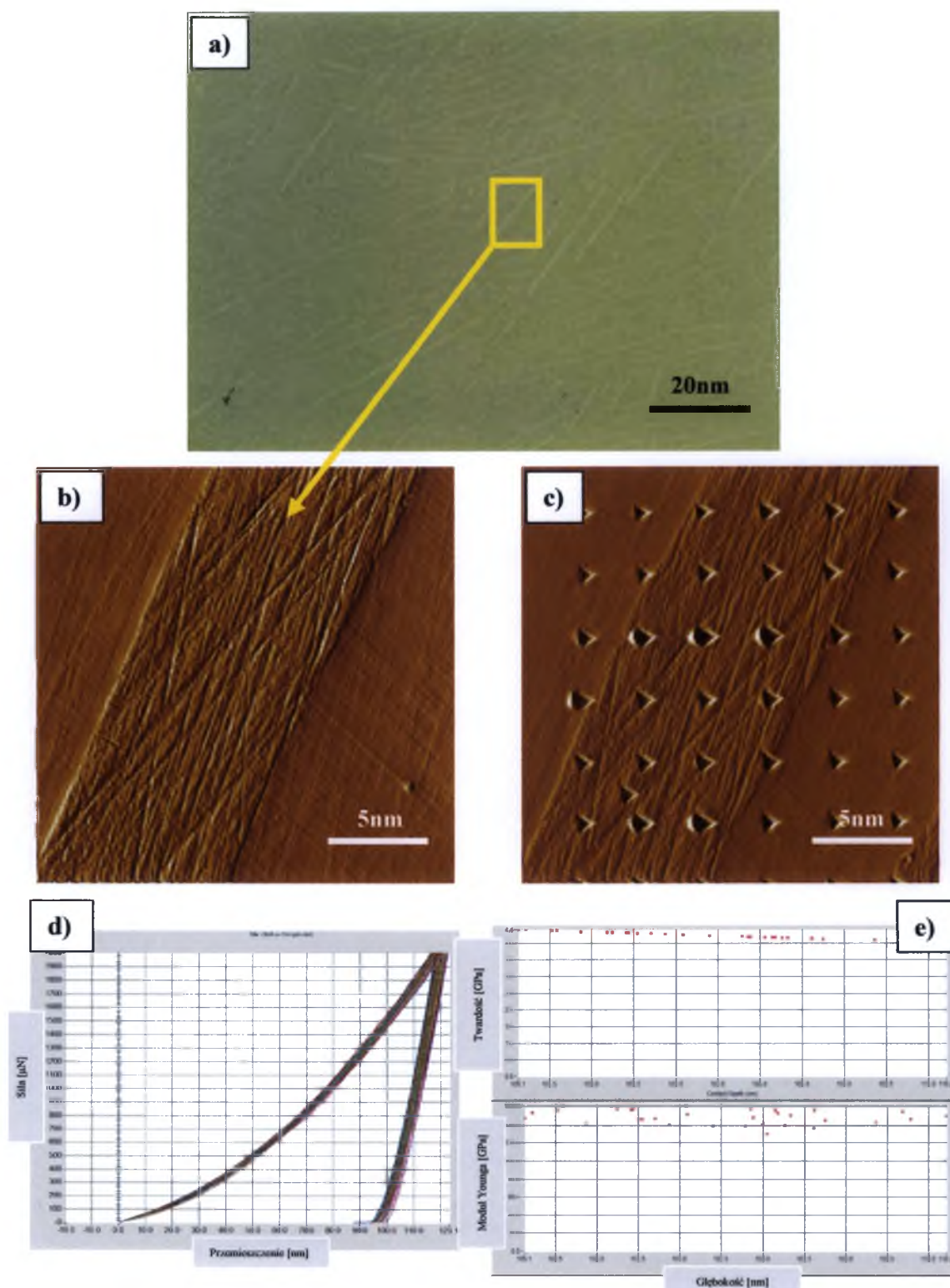
VIII.3.3. WPŁYW WYDZIELEŃ FAZY γ NA TWARDOŚĆ I WŁAŚCIWOŚCI SPRĘŻYSTE BADANYCH STOPÓW

W celu określenia wpływu fazy γ na właściwości mechaniczne przeprowadzono badania nanoindentacji poszczególnych faz występujących w stopach.

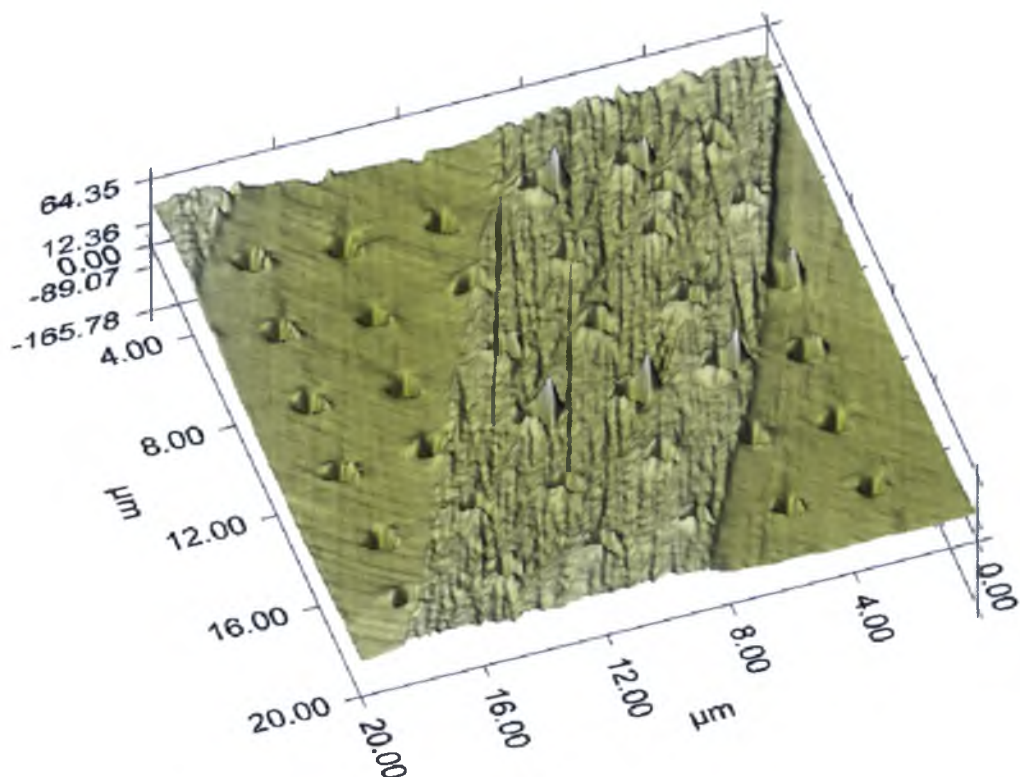
Zastosowanie nanoindentera wyposażonego w mikroskop sił atomowych pozwoliło na rozróżnienie wydzielenia fazy γ od osnowy (rys. 61 a) oraz wybranie obszaru do przeprowadzenia indentacji (rys. 61 b - c). Przykładowe krzywe $P(h)$ uzyskane dla wydzielenia fazy γ oraz wyniki twardości i modułu sprężystości, wyznaczone na podstawie tych krzywych, pokazano na rys. 61 d - e. Zestawienie wyników indentacji dla wszystkich stopów zamieszczono w tabeli 18. Z uzyskanych danych wynika, że we wszystkich dwufazowych stopach cząstki fazy γ są bardziej plastyczne niż osnowa. Obserwowane wytłoczenia wokół wgłębień resztkowych, czyli „pile upy”, w obszarze wydzielenia tej fazy świadczą o jej większej plastyczności w porównaniu do osnowy (w tym przypadku fazy macierzystej) (rys. 62). Niewielka liczba cząstek fazy γ obecnych w stopie B po przesycaniu (3.1%), spowodowała bardzo duże trudności w odróżnieniu wyników indentacji obydwu faz. Obrazowanie powierzchni indenterem nie pozwoliło na jednoznaczne odróżnienie obszarów fazy γ w tym stopie w przeciwieństwie do pozostałych dwufazowych stopów, gdzie sonda SPM dawała wyraźny ślad wydzielen fazy γ . Dlatego też dla stopu B po przesycaniu zamieszczono w tabeli 18 uzyskaną średnią wartość twardości i modułu Younga.

Tabela 18. Moduł Younga oraz twardość stopów Ni-Co-Mn-In.

Stop	Osnowa	Osnowa		Faza γ	
		Moduł Younga E_r [GPa]	Twardość H [GPa]	Moduł Younga E_r [GPa]	Twardość H [GPa]
D-wyż	faza macierzysta	123(3)	5.2(0.1)	147(2)	4.3(0.1)
C-wyż	martenzyt	120(3)	4.9(0.1)	146(4)	4.0(0.1)
D-przes	faza macierzysta	108(2)	4.5(0.1)	142(2)	4.2(0.1)
B-wyż	martenzyt	114(2)	5.2(0.1)	137(4)	4.1(0.1)
C-przes	martenzyt	98(2)	4.1(0.1)	116(2)	3.6(0.1)
A-wyż	martenzyt	106(2)	4.7(0.1)		
B-przes	martenzyt	Wartość średnia E_r [GPa]		Wartość średnia H [GPa]	
		104(1)		4.2(0.1)	



Rys. 61. a) Obraz AFM powierzchni dwufazowego stopu D po wyżarzaniu,
 b) obraz topografii fazy macierzystej i wydzielenia fazy γ wytypowanych
 do przeprowadzenia nanoindentacji,
 c) obraz topografii powierzchni wydzielenia i osnowy z widocznymi wgłębieniami
 reszkowymi, tzw. „pile up’ami”, pozostawionymi po przeprowadzonej indentacji,
 d) krzywe $P(h)$ uzyskane dla osnowy,
 (e) wyniki twardości i modułu Younga otrzymane na podstawie krzywych $P(h)$.



Rys. 62. Widok wgłębień reszkowych („pile up”) po nanoindentacji świadczących o większej plastyczności wydzielen fazy γ w porównaniu do osnowy.

VIII.3.4. PODSUMOWANIE ANALIZY WPŁYWU WYDZIELEŃ FAZY γ NA WŁAŚCIWOŚCI FERROMAGNETYCZNYCH STOPÓW Z PAMIĘCIĄ KSZTAŁTU Ni-Co-Mn-In

Reasumując:

1. Wraz ze wzrostem udziału fazy γ w osnowie temperatury przemiany martenzytycznej przesuwają się w stronę niższych wartości.
2. Obecność dyspersyjnych wydzielen fazy γ korzystnie wpływa na właściwości mechaniczne stopów - wraz ze wzrostem zawartości fazy γ stwierdzono kilkukrotny wzrost wartości naprężenia przy ściskaniu oraz odkształcenia.
3. Wydzielenia fazy γ we wszystkich dwufazowych stopach są bardziej plastyczne niż osnowa, zarówno martenzytyczna jak i w stanie fazy macierzystej.

VIII. DYSKUSJA WYNIKÓW

Głównym celem pracy było określenie wpływu fazy γ na właściwości funkcjonalne i mechaniczne ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu z układu Ni-Co-Mn-In. W pracy przebadano cztery stopy typu Ni-Co-Mn-In, różniące się nieznacznie składem chemicznym. Zawartość niklu wahała się w zakresie od 45.6% do 48.4%at. Kobalt utrzymano na poziomie 5%at. Zawartość manganu wynosiła około 36% at., natomiast zawartość indu zmieniała się od 12 do 13.3%at. Dobór takiego składu chemicznego pozwolił na uzyskanie stopów o wartości stężeń elektronowych e/a , mieszczących się w zakresie między 7.9 a 8.1. Pomimo niewielkich różnic w składzie chemicznym, już bezpośrednio po odlaniu, otrzymano stopy różniące się składem fazowym. Stop o najwyższym stężeniu elektronowym (stop D) wykazywał duży udział wydzieleni fazy γ o strukturze $A1$, znajdujących się w osnowie fazy macierzystej, identyfikowanej jako uporządkowana faza o strukturze $L2_1$. Pozostałe stopy w stanie po odlaniu znajdowały się w stanie martenzytycznym. Badania wykonane za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej oraz transmisyjnej mikroskopii elektronowej pozwoliły stwierdzić, że jest to siedmiowarstwowy martenzyt modulowany oznaczany jako 14M. Stwierdzono, że faza γ w stopie D występuje zarówno w postaci drobnych, równoosiowych cząstek o średniej wielkości około $4 \mu\text{m}^2$, jak i podłużnych wydzieleni o długości powyżej $8 \mu\text{m}^2$. Ponadto, obserwowano koagulację tych cząstek wzdłuż płaszczyzny wydzielenia (Rys. 24, str. 51). Ilość wydzieleni fazy γ w stopie D wynosiła 17.8%. Stwierdzono również, że w porównaniu do osnowy faza ta jest znacznie bogatsza w nikiel i kobalt oraz uboższa w ind. Wydzielenie się fazy γ spowodowało, że skład chemiczny osnowy uległ zmianie w porównaniu do składu stopu. Dlatego też dodatkowo obliczono stężenie elektronowe osnowy w odróżnieniu od stężenia elektronowego stopu. Otrzymano znacznie niższą wartość $e/a = 7.91$. Ponieważ przemiana martenzytyczna zachodzi w osnowie, zatem właściwie wartość stężenia elektronowego osnowy przyjęto za charakterystyczną dla stopu D z punktu widzenia wpływu tego parametru na wartości temperatur przemiany martenzytycznej.

W przypadku stopów A, B oraz C temperatura M_s przemiany martenzytycznej rośnie wraz ze wzrostem stężenia elektronowego e/a w sposób liniowy, natomiast temperatura Curie maleje wraz ze wzrostem tego parametru (Rys. 31, str. 59).

Jest to zgodne z danymi literaturowymi dla tego rodzaju stopów [8]. Należy podkreślić, że najlepszą korelację temperatury Curie ze stężeniem elektronowym e/a ($R^2 = 0.997$) obserwowano po odlaniu jedynie dla stopów jednofazowych. Dla dwufazowego stopu D w stanie po odlaniu nie spełniona była liniowa zależność T_C od stężenia elektronowego e/a , a ponadto w tym stopie bezpośrednio po odlaniu nie obserwowano przemiany martenzytycznej w zakresie temperatur 123 K - 473 K. Jednakże, z uwagi na realizowany cel pracy dotyczący określenia wpływu fazy γ na właściwości funkcjonalne i mechaniczne ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu z układu Ni-Co-Mn-In, postanowiono stop D poddać obróbce cieplnej i dalszym badaniom.

Następnie otrzymane stopy poddano najpierw wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godziny z powolnym chłodzeniem z piecem, a następnie przesycaniu tj. wygrzaniu w temperaturze 1173 K przez 20 minut oraz szybkim chłodzeniu do temperatury wody z lodem. Zastosowana obróbka cieplna spowodowała wydzielenie się fazy γ w badanych stopach za wyjątkiem stopu A, a ilość tej fazy zależała od składu chemicznego stopu. Dla stopów powolnie chłodzonych z piecem po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K obserwowano wydzielenie się znaczących ilości fazy γ . Przykładowo, w stopie D zawartość fazy γ wzrosła do ponad 25%, w stopie B i C zawartość tej fazy po wyżarzaniu wynosiła odpowiednio około 11% i 15%. Natomiast przesycanie pozwoliło na rozpuszczenie w temperaturze 1173 K części fazy γ , a szybkie chłodzenie nie dopuściło do jej ponownego wydzielenia. Stąd też udział fazy γ w stopach przesycanych jest mniejszy niż po wyżarzaniu i wolnym studzeniu z piecem. Oszacowano, że w stopie D po przesycaniu zawartość fazy γ spadła do 12.4%, a w stopach B i C po przesycaniu udział fazy γ wynosił odpowiednio 3.1% i 6.9%.

Zastosowana obróbka cieplna pozwoliła na uzyskanie próbek o różnym ułamku objętościowym fazy γ . Zaobserwowano, że w badanych stopach faza γ może się wydzielać w postaci małych równoosiowych cząstek oraz podłużnych wydzielen, które rozłożone są równomiernie w całej objętości osnowy (Rys. 33, str. 61). Nie zaobserwowano znaczących różnic w składzie chemicznym cząstek zróżnicowanych morfologicznie (Rys. 34, str. 61). Stwierdzono, że temperatura M_s przemiany martenzytycznej maleje liniowo ze wzrostem zawartości fazy γ , bogatej w nikiel i kobalt oraz ubogiej w ind. Jak podają dane literaturowe [99] wzrost zawartości indu w osnowie powoduje spadek temperatury M_s . Według tych samych autorów również wzrost zawartości kobaltu w stopach powoduje spadek temperatury

M_s . W przypadku prezentowanych w niniejszej pracy doktorskiej stopów zawierających wydzielenia fazy γ , pozostała osnowa jest zubożona w kobalt, ale zawartość indu relatywnie wzrasta, przykładowo z 11.9%at. do 14.7%at. Mniejsza zawartość kobaltu w osnowie powinna spowodować podwyższenie temperatury M_s widocznie więc wpływ indu jest silniejszy od wpływu kobaltu powodując obniżenie wartości temperatury M_s .

Y. Feng i inni [38] zastępując ind w stopach z układu Ni-Mn-In-Co kobaltem, stwierdzają że temperatura przemiany martenzytycznej początkowo rośnie wraz ze wzrostem zawartości Co, a następnie, po przekroczeniu 4%at.Co w osnowie, znacznie maleje. Autorzy wiążą ten fakt z wydzielaniem się fazy γ w stopach, a obserwacja ta jest zgodna z wynikami badań prezentowanymi w niniejszej pracy doktorskiej.

W przypadku badanych w pracy stopów zawartość kobaltu wynosiła około 5%at., co może być przyczyną tego, iż w tych stopach po zastosowanej obróbce cieplnej występuje faza γ . Również fakt istnienia w osnowie cząstek drugiej fazy, których granice mogą stanowić barierę dla rosnących płytek martenzytu, może powodować spadek temperatury przemiany martenzytycznej. W każdym przypadku należy podkreślić, że kontrolując zawartość fazy γ w stopach z układu Ni-Co-Mn-In można wpływać na temperatury charakterystyczne przemiany martenzytycznej. Jednakże zbyt duża zawartość fazy γ - powyżej 18% - powoduje całkowity zanik przemiany martenzytycznej (na przykład: stop D po odlewaniu i po wyżarzaniu).

Interesującym jest też fakt, że w stopie A pomimo zastosowanej obróbki cieplnej nie obserwowano wydzielania się fazy γ . Stop ten zawierał najmniejszą zawartość kobaltu i największą zawartość indu. Różnice te są niewielkie i leżą w granicach błędów pomiaru składu chemicznego. Wynika z tego, że nawet niewielkie różnice składu chemicznego stopu, skutecznie utrudniają wydzielanie się fazy γ . Bo przykładowo, w stopie B po przesycaniu zawartość kobaltu jest również niższa niż 5%at., a indu wyższa niż 13%at., a cząstki fazy γ wydzieliły się, choć co prawda w znacząco mniejszej ilości niż w pozostałych stopach (tzn. $\gamma = 3\%$).

R. Kainuma i inni [99] badali wpływ zawartości fazy γ na temperaturę Curie. Wykazali oni, iż zawartość kobaltu w stopie powoduje podwyższenie temperatury T_C , podczas gdy zawartość indu nie wpływa znacząco na ten parametr. Jednakże badania tych autorów dotyczą stopów jednofazowych, w których kobalt jest całkowicie

rozpuszczony w osnowie. W przypadku wydzieleni fazy γ , które są bogatsze w pierwiastek o silnych właściwościach ferromagnetycznych (nikiel, kobalt), najprawdopodobniej przemiana magnetyczna zachodzi zarówno w osnowie jak i w wydzieleniach fazy γ , co ma wpływ na zachowanie się temperatury Curie. Stwierdzono, że w stopie D o najwyższej zawartości fazy γ , temperatura T_C pozostaje stała bez względu na zastosowaną obróbkę cieplną. W pozostałych stopach zawierających fazę γ również nie stwierdzono wyraźniej zależności temperatury Curie od obróbki cieplnej.

Kolejnym zagadnieniem analizowanym w pracy był wpływ fazy γ na właściwości mechaniczne stopów z układu Ni-Co-Mn-In. Przeprowadzono badania wytrzymałości na ściskanie (R_m), określono umowną granicę plastyczności ($R_{0.2}$) oraz całkowite skrócenie względne (ϵ). Stwierdzono jednoznacznie, że wraz ze wzrostem zawartości fazy γ w stopie następuje znaczny wzrost wytrzymałości na ściskanie - z około 400 MPa dla stopu bez wydzieleni do ponad 1000 MPa dla stopu zawierającego około 25% fazy γ (Rys. 57, str. 87). Równocześnie prawie dwukrotnie rośnie umowna granica plastyczności z 242 MPa do 422 MPa, zaś ponad pięciokrotnie wzrasta wartość odkształcenia względnego z 2.5% do prawie 16% (tabela 17, str. 88; Rys. 59 i 60, str. 89). Oznacza to, że dwufazowe stopy Ni-Co-Mn-In zawierające cząstki γ nie tylko zwiększają swoją wytrzymałość, ale także plastyczność. Dla porównania, stop A nie zawierający wydzieleni był bardzo kruchy i ulegał pękaniu międzykrystalicznemu już przy niewielkim naprężeniu.

W celu wytłumaczenia mechanizmu podwyższania właściwości wytrzymałościowych stopów przeprowadzono badania za pomocą nanoindentera wyposażonego w mikroskop sił atomowych. Pozwoliło to na określenie właściwości mechanicznych poszczególnych faz występujących w stopach. Stwierdzono, że moduły Younga, a także twardość fazy macierzystej i martenzytycznej w tych stopach niewiele się różnią i wynoszą $E_r = 105(1)$ GPa, $H = 4.5(0.2)$ GPa oraz $E_r = 106(1)$ GPa, $H = 4.6(0.1)$ GPa odpowiednio dla fazy macierzystej i martenzytycznej. Natomiast otrzymano znacząco wyższe wartości modułu Younga dla fazy γ (przykładowo $E_r = 147(2)$ GPa) oraz niższe wartości twardości tej fazy w porównaniu z osnową ($H = 4.3(0.1)$ GPa). Moduł Younga będący miarą zdolności materiału do odkształceń sprężystych świadczy o tym, w jaki sposób dana faza jest podatna na odkształcenia

sprężyste. Im wyższy moduł Younga tym trudniej odkształcić dany materiał, a więc tym silniejsze są siły wiązań międzyatomowych. Tak więc faza γ jest mniej sprężysta niż osnowa stopów Ni-Co-Mn-In. Natomiast jest ona bardziej plastyczna - niższa twardość tej fazy świadczy o jej wyższej plastyczności. Potwierdziły to również obserwacje za pomocą mikroskopu sił atomowych próbek poddanych nanoindentacji (Rys. 62, str. 92). Widoczne tam wypiętrzenia odcisków nanoindentera (tzw. „pile up’y”) świadczą wyraźnie o większej plastyczności fazy γ . Na podstawie uzyskanych wyników można wnioskować, że materiał ulega z jednej strony umocnieniu wydzieleniowemu, a z drugiej strony - obecność fazy γ powoduje, że odkształcanie plastyczne zachodzi głównie w wydzieleniach, co prowadzi do podwyższenia własności plastycznych całego materiału. Podsumowując, stwierdzono że obecność fazy γ jest korzystna z punktu widzenia właściwości mechanicznych. Należy jednak pamiętać, że obecność fazy γ wpływa także na efekt odzysku kształtu. Im więcej tej fazy w stopie tym mniejszy efekt odzysku kształtu, przemiana martenzytyczna bowiem zachodzi tylko w osnowie. Stąd, dobór obróbki cieplnej, a przez to ułamka objętościowego fazy γ w stopie, morfologii tych cząstek i stopnia dyspersji powinien być odpowiedni dla konkretnych potencjalnych zastosowań stopu.

IX. WNIOSKI

W niniejszej pracy doktorskiej dokonano oceny wpływu wydzieleni fazy γ na strukturę, temperatury przemiany martenzytycznej i magnetycznej oraz właściwości ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu typu Ni-Co-Mn-In. Stwierdzono, że wydzielenia fazy γ odgrywają istotną rolę w poprawie właściwości plastycznych i sprężystych FSMA z układu Ni-Co-Mn-In. Sformułowano następujące wnioski:

1. Ferromagnetyczne stopy z pamięcią kształtu z układu Ni-Co-Mn-In w zakresie stężeń elektronowych e/a od 7.9 do 8.1 są niezmiernie czułe na zmiany składu chemicznego, niewielkie zmiany powodują zmianę składu fazowego.
2. Dla stopów Ni-Co-Mn-In o zawartości kobaltu powyżej 5%at. można wywołać wydzielanie się fazy γ , charakteryzującej się strukturą typu A1 i zawierającą około 50%at. Ni, 13%at. Co, 35%at. Mn oraz 1%at. In. W porównaniu z osnową faza ta jest wzbogacona w nikiel i kobalt oraz zubożona w ind. Zmiana składu chemicznego osnowy wpływa na zmianę temperatur przemiany martenzytycznej. Wraz ze wzrostem ułamka objętościowego cząstek fazy γ , temperatury przemiany martenzytycznej maleją.
3. Obecność cząstek fazy γ w stopie powoduje podwyższenie wytrzymałości na ściskanie i plastyczności badanych stopów. Dyspersyjne wydzielения fazy γ , stanowiąc przeszkodę w ruchu dyslokacji powodują z jednej strony umocnienie wydzieleniowe, a z drugiej (będąc bardziej plastyczne od osnowy) przejmują odkształcenie plastyczne całego materiału powodując zwiększenie jego plastyczności.
4. Dla jednofazowych stopów Ni-Co-Mn-In wraz ze wzrostem stężenia elektronowego e/a następuje wzrost temperatur przemiany martenzytycznej przy jednoczesnym spadku temperatur przemiany magnetycznej T_C . Aby móc wywołać przemianę metamagnetyczną, a tym samym aktywować polem magnetycznym odzysk kształtu, te dwa parametry powinny mieć zbliżone wartości. Stop C o składzie chemicznym 46.0%at.Ni, 5.1%at.Co, 36.0%at.Mn i 12.9%at.In bezpośrednio po odlaniu oraz obróbce cieplnej charakteryzuje się zbliżonymi wartościami temperatur M_s oraz T_C . Po obróbce cieplnej stop ten zawiera wydzielения fazy γ , zatem jego właściwości mechaniczne poprawiają się. Można więc stwierdzić, że z punktu widzenia potencjalnych zastosowań w przemyśle jest to najlepszy z badanych stopów.

X. LITERATURA

- [1] Ullakko K., Huang J.K., Kantner C, O’Handley R.C., Kokorin V.V.: *Large magnetic-field-induced strains in Ni_2MnGa single crystals*, Applied Physics Letters 69 (Issue 13), 1996, 1966-1968
- [2] Kohl M., Brugger D., Ohtsuka M., Krevet B.: *A ferromagnetic shape memory actuator designed for large 2D optical scanning*, Sensors and Actuators A 135, 2007, 92-98
- [3] Chernenko V.A., Besseghini S.: *Ferromagnetic shape memory alloys: Scientific and applied aspects*, Sensors and Actuators A 142, 2008, 542-548
- [4] Bojarski Z., Morawiec H.: *Metale z pamięcią kształtu*, PWN, Warszawa, 1989
- [5] Marciniak J., Griner S., Kowalówka R., Nowosielski R., Paszenda Z., Szewieczek D., Tyrlik-Held J.: *Ćwiczenia laboratoryjne z metaloznawstwa*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Wyd. II poprawione, Gliwice, 1998
- [6] Dobrzański L.A.: *Metalowe materiały inżynierskie*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Gliwice - Warszawa, 2004
- [7] Dobrzański L.A.: *Podstawy nauki o materiałach i metaloznawstwo. Materiały inżynierskie z podstawami projektowania materiałowego*, Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, Gliwice - Warszawa, 2002
- [8] Maziarz W.: *Kształtowanie mikrostruktury magnetycznych stopów Co-Ni-Z i Ni-Mn-Z ($Z = Al, Sn, In$) i jej wpływ na przemianę martenzytyczną i własności*, Polska Akademia Nauk, Kraków, 2011
- [9] James R.D., Hane K.F.: *Martensitic transformations and shape memory materials*, Acta Materialia 48 (2000), 2000, 197-222
- [10] Prusik K., Rozprawa doktorska, Katowice, 2008
- [11] Karaca H.E., Karaman I., Basaran B., Ren Y., Chumlyakov Y.I., Maier H.J.: *Magnetic Field-Induced Phase Transformation In NiMnCoIn Magnetic Shape-Memory Alloys – A New Actuation Mechanism with Large Work Output*, Advanced Functional Materials 19, 2009, 983-998
- [12] Karaca H.E., Karaman I., Brewer A., Basaran B., Chumlyakov Y.I., Maire H.J.: *Shape memory and pseudoelasticity response of NiMnCoIn magnetic shape memory alloy single crystals*, Scripta Materialia 58, 2008, 815-818

- [12] Söderberg O., Ge Y., Sozinov A., Hannula S.P. and Lindroos V.K.: *Recent breakthrough development of the magnetic shape memory effect in Ni–Mn–Ga alloys*, Smart Materials and Structures, 14, 2005, 223-235
- [13] Chernenko V.A., Besseghini S.: *Ferromagnetic shape memory alloys: Scientific and applied aspects*, Sensors and Actuators A 142, 2008, 542–548
- [14] Söderberg O., Aaltio I., Ge Y., Heczko O., Hannula S.P.: *Ni–Mn–Ga multifunctional compounds*, Materials Science and Engineering A 481–482, 2008, 80–85
- [15] O'Handley R.C., Allen S.M.: *Shape-Memory Alloys, Magnetically Activated Ferromagnetic Shape-Memory Materials*, Encyclopedia of Smart Materials, 2002
- [16] Baldys K., Dercz G., Madej Ł.: *Influence of annealing on microstructure of Ni–Mn–Co–In ferromagnetic shape memory alloy*, Novel Materials, Coats and Nanoengineering, Vol. 674, Trans Tech Publications, Switzerland, 2011, 171-175
- [17] Kainuma R., Imano Y., Ito W., Sutou Y., Morito H., Okamoto S., Kitakami O., Oikawa K., Fujita A., Kanomata T., Ishida K.: *Magnetic-field-induced shape recovery by reverse phase transformation*, Nature, Vol 439, 2006
- [18] Vassiliev A. : *Magnetically driven shape memory alloys*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 242–245, 2002, 66–67
- [19] Heczko O., Lanska N., Söderberg O., Ullakko K.: *Temperature variation of structure and magnetic properties of Ni–Mn–Ga magnetic shape memory alloys*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 242–245, 2002, 1446-1449
- [20] Morawiec H., Lelątko J., Goryczka T., Prusik K., Piechota S., Stróż D.: *Extruded Rods with $\langle 001 \rangle$ Axial Texture of Polycrystalline Ni–Mn–Ga Alloys*, Materials Science Forum Vol. 635, 2010, 189-194
- [21] Morawiec H., Goryczka T., Drdzeń A., Lelątko J., Prusik K.: *Texture analysis of hot rolled Ni–Mn–Ga alloys*, Solid State Phenomena, Vol. 154, 2009, 133-138

- [22] Pötschke M., Gaitzsch U., Roth S., Rellinghaus B., Schultz L., Thoss F.: *Preparation of melt textured Ni–Mn–Ga*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 316, 2007, 383-385
- [23] Nespoli A., Besseghini S., Pittaccio S., Villa E., Viscuso S.: *The high potential of shape memory alloys in developing miniature mechanical devices: A review on shape memory alloy mini-actuators*, Sensors and Actuators A 158, 2010, 149-160
- [24] Cherechukin A.A., Dikshtein I.E., Ermakov D.I., Glebov A.V., Koledov V.V., Kosolapov D.A., Shavrov V.G., Tulaikova, A.A., Krasnoperov E.P., Takagi T.: *Shape memory effect due to magnetic field-induced thermoelastic martensitic transformation in polycrystalline Ni–Mn–Fe–Ga alloy*, Physics Letters A 291, 2001, 175-183
- [25] Wu G.H., Wang W.H., Chen J. L., Ao L., Liu Z.H., Zhan W.S., Liang T., Xu H.B.: *Magnetic properties and shape memory of Fe-doped $Ni_{52}Mn_{24}Ga_{24}$ single crystals*, Applied Physics Letters, Vol. 80 No.4, 2002, 634-636
- [26] Liu Z.H., Zhang M., Wang W.Q., Wang W.H., Chen J.L., Wu G.H., Meng F.B., Liu H.Y., Liu B.D., Qu J.P., Li Y.X.: *Magnetic properties and martensitic transformation in quaternary Heusler alloy of NiMnFeGa*, Journal of Applied Physics, Vol. 92 No. 9, 2002, 5006-5010
- [27] Cherechukin A.A., Khovailo V.V., Kuposov R.V., Krasnoperov E.P., Taka T., Tani J.: *Training of the Ni-Mn-Fe-Ga ferromagnetic shape memory alloys by cycling in a high magnetic field*, Materials Science, 2003, 1-3
- [28] Koho K., Söderberg O., Lanska N., Ge Y., Liu X., Straka L., Vimpari J., Heczko O., Lindroos V.K.: *Effect of the chemical composition to martensitic transformation in Ni–Mn–Ga–Fe alloys*, Materials Science & Engineering A 378, 2004, 384-388
- [29] Gomes A.M., Khan M., Stadler S., Ali N., Dubenko I., Takeuchi A.Y., Guimaraes A.P.: *Magnetocaloric properties of the $Ni_2Mn_{1-x}(Cu,Co)_xGa$ Heusler alloys*, Journal of Applied Physics, Vol. 99 (8), 2006
- [30] Oikawa K., Omori T., Sutou Y., Morito H., Kainuma R., Ishida K.: *Phase Equilibria and Phase Transition of the Ni-Fe-Ga Ferromagnetic Shape*

- Memory Alloy System*, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 38A, 2007, 763-767
- [31] Morito H., Oikawa K., Fujita A., Fukamichi K., Kainuma R., Ishida K.: *Enhancement of magnetic-field-induced strain in Ni-Fe-Ga-Co Heusler alloy*, Scripta Materialia 53, 2005, 1237-1240
- [32] Tsuchiya K., Sho Y., Kushima T., Todaka Y., Umemoto M.: *Phase transformation, magnetic property and microstructure of Ni-Mn-Fe-Co-Ga ferromagnetic shape memory alloys*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 310, 2007, 2764-2766
- [33] O’Handley R.C., Allen S.M., Schwartz M.: *Encyclopedia of Smart Materials*, 2001, 936-951
- [34] Yu H.J., Jiang X.D., Fu H., Zu X.T.: *Phase transformation and mechanical properties of $(\text{Ni}_{56.5}\text{Fe}_{17}\text{Ga}_{26.5})_{100-x}\text{Ge}_x$ ferromagnetic shape memory alloys*, Journal of Alloys and Compounds 490, 2010, 326-330
- [35] Kishi Y., Yajima Z., Shimizu K., Wuttig M.: *Transformation behavior and microstructures of PtNiMnGa ferromagnetic shape memory alloys*, Materials Science and Engineering: A, Vol. 378 (1-2), 2004, 361-364
- [36] Sutou Y., Imano Y., Koeda N., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Oikawa K.: *Magnetic and martensitic transformations of NiMnX ($X = \text{In}, \text{Sn}, \text{Sb}$) ferromagnetic shape memory alloys*, Applied Physics Letters Vol. 85 (19), 2004, 4358 - 4360
- [37] Koyama K., Watanabe K., Kanomata T., Kainuma R., Oikawa K., Ishida K.: *Observation of field-induced reverse transformation in ferromagnetic shape memory alloy $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{36}\text{Sn}_{14}$* , Applied Physics Letters, Vol. 88 (13), 2006, 916-919
- [38] Feng Y., Sui J.H., Gao Z.Y., Dong G.F., Cai W.: *Microstructure, phase transitions and mechanical properties of $\text{Ni}_{50}\text{Mn}_{34}\text{In}_{16-y}\text{Co}_y$ alloys*, Journal of Alloys and Compounds 476, 2009, 935-939
- [39] Morito S., Kakeshita T., Hirata K., Otsuka K.: *Magnetic and martensitic transformations in $\text{Ni}_{50}\text{Al}_x\text{Mn}_{50-x}$ alloys*, Acta Materialia, Vol. 46 (15), 2008, 5377-5384

- [40] Fujita A., Fukamichi K., Gejima F., Kainuma R., Ishida K.: *Magnetic properties and large magnetic-field-induced strains in off-stoichiometric Ni-Mn-Al Heusler alloys*, Applied Physics Letters Vol. 77, No. 19, 2000, 3054-3056
- [41] Luo H.B., Li C.M., Hu Q.M., Kulkova S.E., Johansson B., Vitos L., Yang R.: *First-principles investigations of the five-layer modulated martensitic structure in $Ni_2Mn(Al_xGa_{1-x})$ alloys*, Acta Materialia, 2011
- [42] Kishi Y., Craciunescu C., Sato M., Okazaki T., Furuya Y., Wuttig M.: *Microstructures and magnetic properties of rapidly solidified CoNiGa ferromagnetic shape memory alloys*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Vol. 262 (2), 2003, L186-L191
- [43] Rajini Kanth B., Ramarao N.V., Panda A.K., Gopalan R., Mitra A., Mukhopadhyay P.K.: *Effect of annealing on the martensitic transformation of a CoNiAl ferromagnetic shape memory alloy*, Journal of Alloys and Compounds 491, 2010, 22-25
- [44] Marioni M.A., O’Handle R.C., Allen S.M., Hall S.R., Paul D.I., Richard M.L., Feuchtwanger J., Peterson B.W., Chambers J.M., Techapiesancharoenkij R.: *The ferromagnetic shape-memory effect in Co-Ni-Al*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 290–291 (2005) 35-41
- [45] Kakeshita T., Takeuchi T., Fukuda T., Tsujiguchi M., Saburi T., Oshima R., Muto S.: *Giant magnetostriction in an ordered Fe_3Pt single crystal exhibiting a martensitic transformation*, Applied Physics Letters, Vol. 77 (10), 2000, 1502 - 1504
- [46] Zhang B., Soffa W.A.: *The structure and properties of $L1_0$ ordered ferromagnets: Co-Pt, Fe-Pt, Fe-Pd and Mn-Al*, Scripta Metallurgica et Materialia, Vol. 30, No. 6, 2004, 683-688
- [47] Dunne D.P., Wayman C.M.: *The effect of austenite ordering on the martensite transformation in Fe-Pt alloys near the composition Fe_3Pt : I. Morphology and transformation characteristics*, Metallurgical and Materials Transactions B, Vol. 4 (1), 137-145

- [48] Luo C.P., Sellmyer D.J.: *Magnetic properties and structure of Fe-Pt thin films*, Magnetism, Vol. 31(6), 2002, 2764-2766
- [49] Suzuki T., Honda N., Ouchi K.: *Magnetization reversal process in polycrystalline ordered Fe-Pt(001) thin films*, Journal of Applied Physics, Vol. 85 (8), 349-352
- [50] James R.D., Wutting M.: *Magnetostriction of martensite*, Philosophical Magazine A, Vol. 77 (5), 1998, 1273 - 1299 (27)
- [51] Wada T., Tagawa T., Taya M.: *Martensitic transformation in Pd-rich Fe-Pd-Pt alloy*, Scripta Materialia 48, 2003, 207-211
- [52] Tong J.W., Wang S.B., Mao C., Li H.Q.: *Interferometric Grating Method and Its Application in Fe-base Shape Memory Alloy Structure Design*, Optics and Lasers in Engineering 29, 1998, 437-445
- [53] Fukuda T., Sakamoto T., Kakeshita T., Takeuchi T., Kishio K.: *Rearrangement of Martensite Variants in Iron-Based Ferromagnetic Shape Memory Alloys under Magnetic Field*, Materials Transactions, Vol. 45 No. 2, 2004, 188-192
- [54] Kuczwara W.: *Stopy z pamięcią kształtu*, Inżynieria Materiałowa, nr 2/2004, 2004, 61-64
- [55] Morawiec H., Lelątko J., Gigla M., Lekston Z., Goryczka T., Stróż D.: *Stopy metali wykazujące pamięć kształtu i ich zastosowanie*, Inżynieria Materiałowa nr 2/2004, 2004, 87-93
- [56] Ge Y., Sozinov A., Söderberg O., Lanska N., Heczko O., Ullakko K., Lindroos V.K.: *Structure and magnetic properties of a shape-memory NiMnGa alloy*, Materials Science Forum, 394-395, 2002, 541-544
- [57] Segui C., Chernenko V.A., Pons J., Cesari E., Khovailo V., Takagi T.: *Low temperature-induced intermartensitic phase transformations in Ni-Mn-Ga single crystal*, Acta Materialia, 53 (2005), 2005, 111-120
- [58] Tsuchiya K., Tsutsumi A., Nakayama H., Ishida S., Ohtsuka H., Umemoto M.: *Displacive phase transformations and magnetic properties in Ni-Mn-Ga ferromagnetic shape memory alloys*, Journal de Physique, IV France, 112, 2003, 907-910

- [59] Manosa L., Planes A., Zarestky J., Lograsso T., Schlagel D.L., Stassis C.: *Phonon softening in Ni-Mn-Ga alloys*, Physical Review B, 64, 2001, 024305-1 - 024305-6
- [60] http://ns1.ias.ac.in/meetings/annmeet/77am_talks/srbarman/srbarman.pdf
- [61] Böhm A., Roth S., Naumann S., Drossel W.G., Neugebauer R.: *Analysis of structural and functional properties of $Ni_{50}Mn_{30}Ga_{20}$ after plastic deformation*, Materials Science and Engineering A 481 - 482 (2008), 2008, 266–270
- [62] Khovailo V.V., Chernenko V.A., Cherechukin A.A., Taka T., Abe T.: *An efficient control of Curie temperature T_C in Ni-Mn-Ga alloys*, Journal of Magnetism and Magnetic Materials, vol. 272-276, 2004, 2067-2068
- [63] Craciunescu C., Kishi Y., Lograsso T.A., Wutting M.: *Martensitic transformation in Co_2NiGa ferromagnetic shape memory alloys*, Scripta Materialia, Vol. 4 (4), 285-288
- [64] Oikawa K., Wulff L., Iijima T., Gejima F., Ohmori T., Fujita A., Fukamichi K., Kainuma R., Ishida K.: *Promising ferromagnetic Ni-Co-Al shape memory alloy system*, Applied Physics Letters, Vol. 79 (20), 2001, 3290-3292
- [65] Brown P.J., Ishida K., Kainuma R., Kanomata T., Neumann K-U., Oikawa K., Ouladdiaf B., Ziebeck K.R.A.: *Crystal structures and phase transitions in ferromagnetic shape memory alloys based on Co-Ni-Al and Co-Ni-Ga*, Journal of Physics, Vol. 17 (8), 2005, 1301-1306
- [66] Liu J., Woodcock T.G., Scheerbaum N., Gutfleisch O.: *Influence of annealing on magnetic field-induced structural transformation and magnetocaloric effect in Ni-Mn-In-Co ribbons*, Acta Materialia 57 (2009), 2009, 4911-4920
- [67] Ito W., Imano Y., Kainuma R., Sutou Y., Oikawa K., Ishida K.: *Martensitic and magnetic transformation behaviours In Heusler-Type NiMnIn and NiCoMnIn metamagnetic shape memory alloys*, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 38A, 2007, 759-766
- [68] Prusik K., Baldys K., Stróż D.: *TEM study of Ni-Mn-Co-In ferromagnetic shape memory alloys*, Solid State Phenomena, Vol. 186, 2012, 271-274
- [69] Maziarz W.: *SEM and TEM Studies of Magnetic Shape Memory NiCoMnIn Melt Spun Ribbons*, Solid State Phenomena, Vol. 186, 2012, 251-254

- [70] Duman E., Krenke T., Acet M., Moya X., Wassermann E.F., Planes A., Manosa L.: *Inverse magnetocaloric effect in ferromagnetic Ni-Mn-In alloys*, Nature Materials 4, 2005, 450-454
- [71] Warczewski J.: *Krystaliczne struktury modulowane*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 1993
- [72] Okamoto N., Fukuda T., Kakeshita T.: *Temperature dependence of rearrangement of martensite variants by magnetic field in 10M, 14M and 2M martensites of Ni-Mn-Ga alloys*, Materials Science and Engineering A 481-482 (2008), 2008, 306-309
- [73] Righi L., Albertini F., Pareti L., Paoluzi A., Calestani G.: *Commensurate and incommensurate '5M' modulated crystal structures in Ni-Mn-Ga martensitic phases*, Acta Materialia 55 (2007), 2007 5237-5245
- [74] Righi L., Albertini F., Villa E., Paoluzi A., Calestani G., Chernenko V., Besseghini S., Ritter C., Passaretti F.: *Crystal structure of 7M modulated Ni-Mn-Ga martensitic phase*, Acta Materialia 56 (2008), 2008, 4529-4535
- [75] Massalski T.B. (ed.): *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 2, ASM International, Cleveland, Ohio, USA, 1994
- [76] Reclik K., Prusik K., Stróż K.: *DSC study of Ni-Co-Mn-In ferromagnetic shape memory alloys*, artykuł przeznaczony do druku w Journal of Thermal Science and Technology, 2013-2014
- [77] Maziarz W., Dutkiewicz J., Senderski J.: *Processing of nanocrystalline FeAlX (X= Ni, Mn) intermetallics using a mechanical alloying and hot pressing techniques*, Journal of Materials Science, Vol. 39 (16-17), 5425-5429
- [78] Reclik K., Prusik K., Goryczka T., Kubisztal M., Stróż D.: *Microstructure and Phase Transformation in Ni-Co-Mn-In Ferromagnetic Shape Memory Alloys*, Solid State Phenomena Vol. , 2013
- [79] <http://www.physikinstrumente.com/en/index.php>
- [80] Sutou Y., Imano Y., Koeda N., Omori T., Kainuma R., Ishida K., Oikawa K.: *Magnetic and martensitic transformations of NiMnX (X=In, Sn, Sb) ferromagnetic shape memory alloys*, Applied Physics Letters, Vol. 85, 2004, 4358 - 4360

- [81] Piyush Gupta, P.S. Robi, P.P. Singha, A. Srinivasan: *Preparation and characterization of ferromagnetic shape memory alloys*, Journal of Materials Processing Technology 153–154 (2004), 965 - 970
- [82] Wojnowski J. (red.): *Wielka Encyklopedia PWN*, tom 18, PWN, Warszawa, 2003
- [83] Ochin P.: *Processing and synthesis of shape memory alloys*, Archives of Metallurgy and Materials, Vol. 49 (4), 2004, 753 – 763
- [84] Feigelson R.S. (ed.): *50 years Progress in Crystal Growth*, Elsevier, 2004
- [85] Duffar T. (ed.): *Crystal Growth Processes Based on Capillarity*, Wiley, 2010
- [86] Umehara Y., Koda S.: *Structure and phase-boundary energies of the directionally solidified InSb-MnSb, InSb-NiSb, InSb-FeSb and InSb-CrSb eutectic alloys*, Metallography, Vol. 7 (4), 1974, 313-331
- [87] Czochralski J.: *Measuring the velocity of crystallization of metals*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, Vol. 92, 1918, 219
- [88] Pierce N.C.: *Melt spinning Apparatus and Method*, United States Patent Office, 1969
- [89] Doufas A.K., McHugh A.J., Miller C.: *Simulation of melt spinning including flow-induced crystallization: Part I. Model development and predictions*, Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol. 92 (1), 2000, 27-66
- [90] Pacyna J. (red.): *Metaloznawstwo. Wybrane zagadnienia*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne, Kraków, 2005
- [91] Tang S.M., Chung C.Y., Liu W.G.: *Preparation of Cu-Al-Ni-based shape memory alloys by mechanical alloying and powder metallurgy method*, Journal of Materials Processing Technology, 63, 1997, 307-312
- [92] Dobrzański L.A., Matula G.: *Podstawy metalurgii proszków i materiały spiekane*, Open Access Library, Vol. 8. (14), Gliwice, 2012
- [93] Perzyk M., Waszkiewicz S., Kaczorowski M.: *Odlewnictwo*, WNT, Warszawa, 2009
- [94] Sobczak J. (red.): *Innowacje w odlewnictwie*, Instytut Odlewnictwa, Kraków, 2009

- [95] Tabor A.: *Wybrane zagadnienia z odlewnictwa*, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków, 1998
- [96] Jackowski J. (red.): *Podstawy odlewnictwa. Ćwiczenia laboratoryjne*, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań, 1993
- [97] Chrobak D.: *Metoda nanoindentacji w badaniach procesów odkształcenia plastycznego półprzewodników*, Oficyna Wydawnicza Wacław Walasek, Katowice, 2012
- [98] Xiang H.J., Li Z., Yang J., Hou J.G., Zhu Q.: *Electron-phonon coupling in a boron-doped diamond superconductor*, Physical Review B 70 (21), 2004
- [99] Kainuma R., Oikawa K., Ito W., Sutou Y., Kanomata T., Ishida K.: *Metamagnetic shape memory effect in NiMn-based Heusler-type alloys*, Journal of Materials Chemistry, Vol. 18, 2008, 1837-1842

XI. STRESZCZENIE

W niniejszej pracy badano wpływ wydzieleni fazy γ na temperatury przemiany martenzytycznej, magnetycznej wytrzymałość na ściskanie, twardość i moduł Younga, ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu z układu Ni-Co-Mn-In. Badano cztery stopy wytworzono metodą odlewania w piecu indukcyjnym, a następnie wyżarzono w temperaturze 1173 K przez 24 godziny z zastosowaniem powolnego chłodzenia z piecem. Finalnie je przesycono, tj. wygrzano w temperaturze 1173 K przez 20 min. i szybko chłodzono do temperatury wody z lodem. Stopy różniły się składem chemicznym, a dokładniej zawartością niklu i indu, co pozwoliło na uzyskanie stężeń elektronowych e/a w przedziale między 7.9 a 8.1. W stanie surowym stopy A, B oraz C wykazywały strukturę martenzytu modulowanego 14M. Stop o najwyższej wartości stężenia elektronowego e/a (stop D) wykazywał duży udział wydzieleni fazy γ (około 18%). Zastosowana obróbka cieplna spowodowała pojawienie fazy γ dodatkowo w stopach B i C, a ilość tej fazy zależała od obróbki oraz składu chemicznego stopów. Powolne chłodzenie z piecem, zastosowane po wyżarzaniu, spowodowało wydzielenie się dużej ilości fazy γ . Dla stopów B i C zawartość tej fazy wynosiła odpowiednio 11% i 15%, a dla stopu D zawartość fazy γ wzrosła z 18% do 25%. W wyniku przesykania doszło do rozpuszczenia (w temperaturze 1173 K) części fazy γ , a zastosowanie szybkiego chłodzenia nie dopuściło do jej ponownego wydzielenia. Temperatury przemiany martenzytycznej silnie zależą od stężenia elektronowego e/a. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem stosunku e/a następuje wzrost temperatur przemiany martenzytycznej. Obecność dużej ilości wydzieleni fazy γ powoduje przesunięcie temperatur przemiany martenzytycznej w stronę niższych wartości, aż do całkowitego zaniku przemiany, powyżej $\gamma = 18\%$. Obecność fazy γ powoduje również znaczny wzrost wytrzymałości na ściskanie, z około 400 MPa dla stopu jednofazowego do ponad 1000 MPa dla stopu zawierającego około 25% fazy γ . Równocześnie rośnie prawie dwukrotnie umowna granica plastyczności i ponad pięciokrotnie odkształcenie względne. Badania wykonane przy użyciu nanoindentera wykazały, że moduł sprężystości i twardość fazy macierzystej i martenzytycznej niewiele się różnią, natomiast znacząco wyższe wartości tych parametrów otrzymano dla wydzieleni fazy γ . Stwierdzono, że faza γ jest bardziej plastyczna. Kształt obserwowanych wytłoczeń wokół wgłębień reszkowych (tzw. „pile up”) świadczy o większej plastyczności cząstek fazy γ w porównaniu do osnowy. Reasumując, stopy dwufazowe zawierające wydzielienia fazy γ charakteryzują się wyższymi właściwościami mechanicznymi w stosunku do stopów jednofazowych, co może korzystnie wpłynąć na ich praktyczne zastosowanie w przemyśle.

XII. ABSTRACT

This PhD thesis describes the influence of γ -phase particles on martensitic transformation temperatures, compression strength, hardness and Young modulus of Ni-Co-Mn-In ferromagnetic shape memory alloys. The presented alloys were prepared by induction melting, annealed at 1173 K for 24 hours and then slowly cooled with the furnace. Finally, the alloys were heated up to 1173 K, kept 20 minutes and quenched into iced water. The prepared alloys differed in chemical composition. Changes in nickel and cobalt content allowed obtaining varied values of electron concentration ratio e/a in a range from 7.9 to 8.1. The structure of the as cast A, B and C alloys was determined as 14M modulated martensite. The D alloy with the highest value of the valence electron concentration ratio e/a revealed existence of about 18% of the Ni- and Co-rich and In-depleted phase, which was indexed by the x-ray technique as γ -phase. The applied heat treatment caused additionally precipitation of the γ -phase particles in B and C alloys. The amount of γ -phase particles depended on the applied heat treatment and alloy chemical composition. Slow cooling with the furnace caused precipitation of the large amount of γ -phase particles. The quantitative analysis results showed that the amount of γ -phase in B alloy was around 11%, while for C alloys was about 15%. For D alloy the amount of γ -phase increased from 18% to 25%. Quenching at 1173 K caused dissolving the part of γ -phase particles and following fast cooling did not allow to γ -phase precipitation. In FSMA the phase transformation temperatures strongly depend on valence electron concentration ratio (e/a). Increasing the e/a value caused increase in the martensitic transformation temperatures which was confirmed in all studied alloys. However, the γ -phase particles had also an influence on martensitic transformation temperatures shifting them to lower values. Total transformation suppression was observed for alloy with more than 18% of γ -phase. Moreover, the existence of large number of the γ -phase particles caused increasing of the compression strength, from about 400 MPa for single-phase alloy to of about 1000 MPa for D alloy containing about 25% of γ -phase. The indentation results showed that the values of Young modulus and hardness of parent phase and martensite were similar to each other, however these parameters had significantly higher values for γ -phase particles. The observed pile ups for γ -phase particles indicated their better plasticity in comparison to the matrix (either parent phase or martensite). Therefore, the alloys containing the γ -phase particles are less brittle in comparison to single phase alloys which may improve the practical applications of the FSMA.

XIII. ZAŁĄCZNIKI

XIV.1. SPIS RYSUNKÓW

Rys. 1. Przykład idealnej pętli histerezy dla materiału, w którym zachodzi odwracalna przemiana martenzytyczna. _____	10
Rys. 2. Schemat przemiany fazy macierzystej w martenzyt tetragonalny [8]. _____	12
Rys. 3. Wpływ przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego na przemianę fazową w ferromagnetycznych stopach z pamięcią kształtu [8]. _____	12
Rys. 4. Schemat powstawania wariantów tetragonalnego martenzytu z sieci regularnego fazy macierzystej [10]. _____	13
Rys. 5. Energia Zeemana dwóch faz powstałych podczas przemiany martenzytycznej [11]. ____	13
Rys. 6. Rekonfiguracja płytek martenzytu pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola magnetycznego w FSMA [8]. _____	14
Rys. 7. Schemat przedstawiający maksymalną energię anizotropii magnetokrystalicznej na przykładzie ferromagnetycznych stopów z pamięcią kształtu Ni ₂ MnGa [12]. ____	15
Rys. 8. Układ okresowy pierwiastków wraz z zaznaczonymi pierwiastkami wchodzącymi w skład ferromagnetycznych stopów wykazujących pamięć kształtu typu A ₂ BC. ____	16
Rys. 9. Wybrane możliwości praktycznych zastosowań FSMA w przemyśle. _____	21
Rys. 10. Zależność pomiędzy siecią regularną ściennie centrowaną (fazy macierzystej, a ₀) a tetragonalną przestrzennie centrowaną siecią martenzytu wg modelu Baina [4]. ____	26
Rys. 11. Wzajemne relacje struktury fazy macierzystej (L ₂ ₁) i martenzytu (M) [41]. _____	27
Rys. 12. (a) Obraz mikrostruktury w TEM modulowanego pięciowarstwowego martenzytu 10 M w polu jasnym (b) i odpowiadająca mu dyfrakcja elektronowa [20], (c) obraz mikrostruktury w TEM modulowanego siedmiowarstwowego martenzytu 14 M (d) wraz z odpowiadającym mu elektronogramem [68]. _____	28
Rys. 13. Schemat konfiguracji atomów w martenzytach typu (a) 10 M oraz (b) 14 M, wraz z przesunięciami według notacji Zhdanova [8, 67]. _____	29
Rys. 14. Układy równowagi fazowej dla (a) Ni-Co, (b) Ni-Mn, (c) Ni-In, (d) Co-Mn, (e) Co-In, (f) Mn-In [75]. _____	30
Rys. 15. Komórka elementarna fazy γ o strukturze typu A1. _____	31
Rys. 16. Zależność wartości temperatur M _s i T _C od zawartości indu w stopie [36, 67]. ____	32
Rys. 17. (a) Krzywe DSC oraz (b) zestawienie graficzne temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej dla stopów Ni ₅₀ Mn ₃₄ In _{16-y} Co _y (y = 0, 2, 3, 4, 5, 8) [38]. ____	33
Rys. 18. Schemat (a) wyłączonego i (b) załączonego mikroaktuatora wykonanego z FSMA. ____	36
Rys. 19. Zależność temperatury początku przemiany martenzytycznej M _s w funkcji stężenia elektronowego e/a dla różnych stopów na bazie Ni-Mn [8]. _____	43

- Rys. 20. (a) Widok pieca próżniowego, którego użyto do wytopów stopów Ni-Co-Mn-In,
(b) Widok ceramicznego tygla, (c) Widok otrzymanego wlewka A o wymiarach:
średnica \varnothing 20 mm, długość 80 mm, masa 210 g. _____ 44
- Rys. 21. Schemat przeprowadzonej obróbki cieplnej. _____ 45
- Rys. 22. Obrazy mikrostruktur badanych stopów uzyskane przy pomocy skaningowego
mikroskopu elektronowego: (a) stop A, (b) i (c) stop dwufazowy D przy różnym
powiększeniu, odpowiednio pow. (b) 100 x oraz (c) 1000 x. _____ 49
- Rys. 23. (a) Obraz mikrostruktury dwufazowego stopu D w stanie wyjściowym oraz mapy
rozkładu powierzchniowego pierwiastków: (b) kobaltu, (c) indu, (e) manganu,
(f) niklu. _____ 50
- Rys. 24. Przykładowe obrazy mikrostruktury stopu D przygotowane do oszacowania zawartości
fazy γ w osnowie. _____ 51
- Rys. 25. Przykładowe dyfraktogramy rentgenowskie stopów w stanie wyjściowym:
(a) stop A w stanie fazy martenzytycznej, (b) stop D w stanie fazy macierzystej
z wydzieleniami fazy γ . _____ 52
- Rys. 26. Obrazy mikroskopowe struktury stopu A: (a) obraz w polu jasnym płytek martenzytu
14 M, (b) wraz z elektronogramem wykonany z zaznaczonego obszaru,
(c) obraz wysokorozdzielczy bliźniaków wykonany w kierunku osi pasa [010],
(d) wraz z odpowiadającym mu obrazem FFT. _____ 54
- Rys. 27. (a) Obraz wysokorozdzielczy nanobliźniaczonych płytek martenzytów ułożonych
względem siebie pod kątem 85° (b) wraz z odpowiadającym mu elektronogramem,
(c) i elektronogramem symulowanym. _____ 55
- Rys. 28. Obrazy TEM struktury stopu D w stanie wyjściowym: (a) wydzielenie fazy γ w
osnowie fazy macierzystej, (b) elektronogram odpowiadający obserwowanej fazie
macierzystej, (c) elektronogram odpowiadający wydzieleniu fazy γ . _____ 56
- Rys. 29. Krzywe DSC uzyskane z prędkością 0.67 K/s dla jednofazowego stopu B w stanie
wyjściowym. _____ 57
- Rys. 30. Krzywe namagnesowania uzyskane dla wszystkich stopów w stanie wyjściowym
w polu magnetycznym o wartości 0.5 T. _____ 58
- Rys. 31. Zależność temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s oraz magnetycznej T_C
od stężenia elektronowego e/a osnowy. _____ 59
- Rys. 32. Makrostruktura stopu A po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godziny
powolno chłodzonego z piecem. _____ 60
- Rys. 33. Mikrostruktura dwufazowych stopów z wydzieleniami fazy γ uzyskana po
wyżarzaniu: (a) stop B, (b) stop C, (c) stop D. _____ 61
- Rys. 35. Dyfraktogramy rentgenowskie: (a) stopu A po wyżarzaniu, (b) stopu D po wyżarzaniu.
_____ 63

- Rys. 36. Dyfraktogramy rentgenowskie: (a) stopu B po wyżarzaniu, (b) stopu C po wyżarzaniu. _____ 64
- Rys. 37. (a) Struktura martenzytu modulowanego 14 M stopu A po wyżarzaniu
(b) wraz z odpowiadającym mu elektronogramem. _____ 66
- Rys. 38. (a) Obraz wysokorozdzielczy bliźniaków w stopie C po wyżarzaniu,
(b) transformata Furierowska tego obrazu (FFT). _____ 66
- Rys. 39. Struktura martenzytu w stopie B po wyżarzaniu z temperatury 1173 K przez 24 godziny (a) obraz TEM w polu jasnym, (b) obraz TEM w polu ciemnym,
(c) obraz HRTEM w polu jasnym. _____ 67
- Rys. 40. (a) i (b) Obraz TEM wydzielenia fazy γ w stopie C przy różnym powiększeniu,
(c) Obraz TEM wydzielenia fazy γ w stopie D, (d) elektronogram o orientacji [001] z obszaru mniejszego wydzielenia z rys. 41 (c). _____ 68
- Rys. 41. Obraz TEM w polu jasnym wydzielenia fazy γ w stopie D w stanie po wyżarzaniu z widocznymi dyslokacjami. _____ 69
- Rys. 42. Krzywe DSC uzyskane z prędkością 0.67 K/s dla dwufazowego stopu B po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godz. _____ 70
- Rys. 43. Krzywe DSC uzyskane z prędkością 0.67 K/s dla dwufazowego stopu C po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godz. _____ 70
- Rys. 44. Krzywe namagnesowania uzyskane dla wszystkich stopów w stanie po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godz. powolno chłodzonych z piecem. _____ 72
- Rys. 45. Korelacja wartości temperatur początku przemiany martenzytycznej M_s oraz magnetycznej T_C stopów po wyżarzaniu w funkcji stężenia elektronowego e/a. 73
- Rys. 46. Zależność wartości temperatury Curie T_C od zawartości fazy γ w badanych stopach po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godz. _____ 73
- Rys. 47. Mikrostruktura dwufazowych stopów z wydzieleniami fazy γ uzyskane po przesycaniu: (a) stop B, (b) stop C, (c) stop D. _____ 74
- Rys. 48. Zmiany temperatur charakterystycznych przemiany martenzytycznej w funkcji stężenia elektronowego e/a osnowy dla stopu C. _____ 77
- Rys. 49. (a) i (b) Obrazy TEM wydzielenia fazy γ w stopie C po przesycaniu przy różnym powiększeniu: (a) 30 x, (b) 60 x. _____ 78
- Rys. 50. (a) i (b) Obrazy TEM w polu jasnym struktury wydzielenia fazy γ w stopie B po przesycaniu przy różnym powiększeniu, (a) 30 x, (b) 80 x. _____ 79
- Rys. 51. (a), (b), (c) i (d) Obrazy TEM w polu jasnym struktury modulowanego, siedmiowarstwowego martenzytu 14M w stopie A po przesycaniu
(e) wraz z elektronogramem w orientacji [010] z obszaru z rys. 51 c. _____ 80
- Rys. 52. Obraz wysokorozdzielczy fazy martenzytycznej w stopie A po przesycaniu wraz z zaznaczonym obszarem o zaburzonej periodyczności. _____ 81

Rys. 53. Dyfraktogram rentgenowski stopu B po przesycaniu. _____	82
Rys. 54. Struktura martenzytu 14 M w stopie B po przesycaniu. _____	82
Rys. 55. Zależność temperatury początku przemiany martenzytycznej M_s od zawartości fazy γ w osnowie. _____	86
Rys. 56. Zależność entalpii ΔH i entropii ΔS od zawartości fazy γ w osnowie. _____	86
Rys. 57. Przykładowe wykresy naprężenie - odkształcenie otrzymane dla badanych stopów z układu Ni-Co-Mn-In. _____	87
Rys. 58. Stop A-wyż po przeprowadzonej próbie jednoosiowego ściskania w temperaturze otoczenia. _____	88
Rys. 59. Zmiany właściwości wytrzymałościowych w zależności od ilości fazy γ . _____	89
Rys. 60. Zmiany odkształcenia w zależności od ilości fazy γ w badanych stopach. _____	89
Rys. 61. (a) Obraz AFM powierzchni dwufazowego stopu D po wyżarzaniu, (b) obraz topografii osnowy w postaci fazy macierzystej i wydzielenia fazy γ wytypowanych do przeprowadzenia nanoindentacji, (c) obraz topografii powierzchni wydzielenia i osnowy z widocznymi wgłębieniami reszkowymi, tzw. „pile up’ami”, pozostawionymi po przeprowadzonej indentacji, (d) krzywe $P(h)$ uzyskane dla osnowy, (e) wyniki twardości i modułu Younga otrzymane na podstawie krzywych $P(h)$. ____	91
Rys. 62. Widok wgłębien reszkowych „pile up” świadczących o większej plastyczności wydzieleni fazy γ w porównaniu do osnowy. _____	92

XIV.2. SPIS TABEL

Tabela 1. Wybrane właściwości materiałów elektro- i magnetostrykcyjnych [10].	17
Tabela 2. Zestawienie analizy strukturalnej, przemiany martenzytycznej i magnetycznej z najważniejszych publikacji dotyczących stopów typu Ni-Co-Mn-In.	35
Tabela 3. Składy chemiczne oraz stężenie elektronowe stopów.	44
Tabela 4. Skład chemiczny osnowy i wydzielen fazy γ w stopie D w stanie wyjściowym.	50
Tabela 5. Wyznaczone parametry komórek elementarnych faz stopów po odlaniu.	53
Tabela 6. Stężenie elektronowe e/a osnowy stopów w stanie wyjściowym.	57
Tabela 7. Temperatury przemiany martenzytycznej stopów w stanie wyjściowym.	57
Tabela 8. Zestawienie składu chemicznego faz stopów.	62
Tabela 9. Wyznaczone parametry komórki elementarnej badanych stopów po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godz.	65
Tabela 10. Temperatury przemiany martenzytycznej badanych stopów po wyżarzaniu.	70
Tabela 11. Procentowy udział powierzchniowy wydzielen fazy γ w badanych stopach po wyżarzaniu w temperaturze 1173 K przez 24 godz. z powolnym chłodzeniem z piecem.	71
Tabela 12. Procentowy udział powierzchniowy wydzielen fazy γ w badanych stopach po przesycaniu z temperatury 1173 K do temperatury wody z lodem.	75
Tabela 13. Skład chemiczny poszczególnych faz badanych stopów.	75
Tabela 14. Temperatury przemiany martenzytycznej badanych stopów po przesycaniu.	77
Tabela 15. Temperatury Curie badanych stopów po przesycaniu z temperatury 1173K do temperatury wody z lodem.	78
Tabela 16. Udział fazy γ w badanych stopach z układu Ni-Co-Mn-In.	84
Tabela 17. Właściwości wytrzymałościowe badanych stopów.	88
Tabela 18. Moduł Younga oraz twardość stopów Ni-Co-Mn-In.	90

XIV.3. WYKAZ DOROBKU NAUKOWEGO DOKTORANTA

mgr inż. Katarzyna Reclik (nazwisko panięskie: Baldys)

Artykuły:

- [1] **Reclik K.**, Prusik K., Stróż D., Goryczka T.: Phase transformation and mechanical properties of Ni-Co-Mn-In ferromagnetic shape memory alloys containing γ -phase particles, *Inżynieria Materiałowa*, 2013 (w druku).
- [2] Prusik K., **Reclik K.**, Stróż D., Goryczka T., Lełątko J., Gurdziel W.: Hot extrusion of Ni-based polycrystalline ferromagnetic shape memory alloys, *Solid State Phenomena*, Vol. 203-204 (2013), pp. 306-309.
- [3] **Reclik K.**, Prusik K., Goryczka T., Kubisztal M., Stróż D.: Structure and phase transformation in Ni-Co-Mn-In ferromagnetic shape memory alloys, *Solid State Phenomena*, Vol. 203-204 (2013), pp. 240-245.
- [4] Prusik K., **Baldys K.**, Stróż D., Goryczka T., Lełątko J.: Microstructural studies of NiCoMnIn magnetic shape memory ribbons, *Materials Science Forum*, Vol. 738-739 (2013), pp. 436-440.
- [5] Prusik K., **Baldys K.**, Stróż D.: TEM study of Ni-Co-Mn-In ferromagnetic shape memory alloys, *Solid State Phenomena*, Vol. 186 (2012), pp. 271-274.
- [6] **Baldys K.**, Dercz G., Madej Ł.: Effects of annealing on microstructure and martensitic transition of Ni-Mn-Co-In ferromagnetic shape memory alloys, *Materials Science Forum*, Vol. 674 (2011), pp. 171-175.
- [7] Stróż D., Nowak M., Jesionek M., **Baldys K.**: Structure of sulfoiodide ultrasonically prepared in carbon nanotubes, *Solid State Phenomena*, Vol. 163 (2010), pp. 88-92.
- [8] Kost G., Reclik D., **Baldys K.**, Falkiewicz S.: Komputerowy system sterowania proporcjonalnego zrobotyzowanymi kamerami Sony w nowoczesnych systemach mobilnego studia nagrań telewizyjnych, *Pomiary Automatyka Robotyka*, Nr 2/2009, CD.
- [9] Kost G., Reclik D., **Baldys K.**, Szopa D.: Moduł raportowania wewnętrznej kontroli towarów paczkowanych w komputerowym systemie obsługi wag elektronicznych, *Komputerowo zintegrowane zarządzanie*, tom II pod red. Ryszarda Knosali, Oficyna Wydawnicza Polskiego Towarzystwa Zarządzania Produkcją, Opole 2009.

Materiały konferencyjne:

- [1] Brytan Z., **Baldys K.**: Baza danych dorobku naukowego pracowników Instytutu Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, Prace Studenckich Kół Naukowych, Zeszyt nr 4, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej w Gliwicach, 2006, Dzień Komputerowej Nauki o Materiałach.

Prezentacje ustne – referaty:

- [1] „Mechanical properties of Ni-Co-Mn-In ferromagnetic shape memory alloys containing γ -phase particles”, XX physical Metallurgy and Materials Science Conference “Advanced Materials and Technologies AMT”, Kudowa Zdrój, 2013.
- [2] „Komputerowy system sterowania proporcjonalnego zrobotyzowanymi kamerami Sony w nowoczesnych systemach mobilnego studia nagrań telewizyjnych”, Konferencja Naukowo-Techniczna Automatyzacja - Nowości i Perspektywy (Automation 2009), Warszawa, 2009.
- [3] „Moduł raportowania wewnętrznej kontroli towarów paczkowanych w komputerowym systemie obsługi wag elektronicznych”, XII Konferencja nt. Komputerowo Zintegrowane Zarządzanie, Zakopane, 2009.
- [4] „The automatic archiving computer system of the material science knowledge”, VII Міжнародна Конференція науковців „Механіка і інформатика, Bukowina Tatrzańska, 2007.

Prezentacje w formie posteru:

- [1] Prusik K., **Reclik K.**, Stróż D., Goryczka T., Lełątko J., Gurdziel W.: Hot extrusion of Ni-based polycrystalline ferromagnetic shape memory alloys, The XXIInd Conference on Applied Crystallography, Targanice, Poland, 2012.
- [2] **Reclik K.**, Prusik K., Goryczka T. Kubisztal M., Stróż D.: Structure and phase transformation in Ni-Co-Mn-In ferromagnetic shape memory alloys, The XXIInd Conference on Applied Crystallography, Targanice, Poland, 2012.
- [3] Prusik K., **Baldys K.**, Stróż D.: TEM study of Ni-Co-Mn-In ferromagnetic shape memory alloys, The XIVth Conference on Electron Microscopy, Wisła, Poland, 2011.

- [4] **Baldys K.**, Dercz G., Madej Ł.: Effects of annealing on microstructure and martensitic transition of Ni-Mn-Co-In ferromagnetic shape memory alloys, EMRS Fall Meeting, Warszawa, Poland, 2010.
- [5] Stróż D., Nowak M., Jesionek M., **Baldys K.**: Structure of sulfoiodide ultrasonically prepared in carbon nanotubes, The XXInd Conference on Applied Crystallography, Zakopane, Poland, 2009.

Udział w szkoleniach:

- [1] PDF-4⁺ Users Meeting – Zakopane, Poland, 24-25.09.2009.
- [2] Quantitative Electron Microscopy (QEM2009) – Saint Aygulf, France, 17-29.05.2009.

Udział w konferencjach naukowych krajowych i zagranicznych:

- [1] The XXth Physical Metallurgy and Materials Science Conference “Advanced Materials and Technologies AMT’2013”, Kudowa Zdrój, Poland, 09-12.06.2013.
- [2] The XXIInd Conference on Applied Crystallography, Targanice, Poland, 02-06.09.2012.
- [3] The XIVth Conference on Electron Microscopy, Wisła, Poland, 26-30.06.2011.
- [4] EMRS Fall Meeting, Warszawa, Poland, 13-17.09.2010.
- [5] The XXInd Conference on Applied Crystallography, Zakopane, Poland, 20-24.09.2009.
- [6] AUTOMATION 2009, Warszawa, Poland, 02-04.04.2009.
- [7] XII Konferencja nt. Komputerowo Zintegrowane Zarządzanie, Zakopane, 12-14.01.2009.
- [8] VII Міжнародна Конференція науковців „Механіка і інформатика, Bukowina Tatrzańska 26-28.04.2007.